

# Magnetische Resonanz an magnetischen Halbleitern

Alexander Hübel  
Diplomarbeit am  
2. Physikalischen Institut  
der Universität Stuttgart

Eingereicht am 24. Januar 2004

Erstberichter: Prof. Dr. Gert Denninger  
Zweitberichter: Prof. Dr. Dieter Schweitzer

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Elektronenspinresonanz (ESR)</b>	<b>5</b>
2.1	Die Methode der magnetischen Resonanz . . . . .	5
2.2	ESR von Übergangsmetallionen in Festkörpern . . . . .	7
2.2.1	Physikalische Einordnung . . . . .	8
2.2.2	Die Kristallfeldtheorie . . . . .	8
2.2.3	Die Hyperfeinwechselwirkung . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Die ESR-Messtechnik</b>	<b>11</b>
3.1	Prinzipieller Aufbau eines ESR-Spektrometers . . . . .	11
3.2	Kenngrößen und experimentelle Besonderheiten . . . . .	13
3.3	Beschreibung der eingesetzten Spektrometer . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Semimagnetische Halbleiter in der ESR</b>	<b>17</b>
4.1	Physikalische Beschreibung . . . . .	17
4.1.1	Die $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ – Theorie für Halbleiterelektronen . . . . .	17
4.1.2	Physikalische Grundlagen der Austauschwechselwirkung . . . . .	19
4.1.3	Austausch zwischen Leitungselektronen und paramagnetischen Fremdionen in Halbleitern . . . . .	20
4.2	Eigenschaften der ESR-Spektren . . . . .	25
4.2.1	Dipolverbreiterung nach Van Vleck . . . . .	25
4.2.2	Linienbreite in stark verdünnten semimagnetischen Halbleitern . . . . .	26
<b>5</b>	<b>X-Band-Messungen: Mangan in Zinkoxidschichten</b>	<b>31</b>
5.1	Aufbau der untersuchten Proben . . . . .	31
5.2	Grundsätzliche Vorüberlegungen . . . . .	34
5.3	Raumtemperaturspektrum, Hinweise zum Experiment . . . . .	37
5.4	Spektrum bei $\theta = 0^\circ$ ( $\mathbf{B}_0 \parallel c$ ), Feinstruktur . . . . .	41
5.5	Verbotene Übergänge bei $\theta \neq 0^\circ$ . . . . .	45
5.6	Bestimmung der Parameter im Hamiltonoperator . . . . .	47
5.6.1	Rechnung und Auswertung der Daten . . . . .	47
5.6.2	Vergleich mit früheren Veröffentlichungen . . . . .	51
5.7	Temperaturabhängigkeit der Linienform in der Serie 2 . . . . .	52

5.8	Temperaturabhängigkeit der Manganlinien . . . . .	58
5.8.1	Vergleich der Proben mit $10^{20}\text{cm}^{-3}$ Mangan . . . . .	58
5.8.2	Erklärung für den Verschmälerungseffekt . . . . .	59
5.8.3	Vorschlag für den Mechanismus der antiferromagnetischen Wechselwirkung . . . . .	64
5.8.4	Linienbreiten der undotierten Proben . . . . .	67
5.8.5	Temperaturabhängigkeit der anderen Proben . . . . .	68
5.9	Sättigung der Manganlinien . . . . .	69
5.9.1	Einfluss der Modulationsfrequenz . . . . .	69
5.9.2	Ergebnisse der Sättigungsmessungen . . . . .	71
5.9.3	Probleme einer Sättigungstheorie . . . . .	79
5.10	Die Probe zn6408 . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Die Donatorenlinie im X-Band</b>	<b>85</b>
6.1	Temperaturabhängigkeit . . . . .	85
6.2	Sättigungsverhalten . . . . .	92
6.3	Winkelabhängigkeit . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Ergänzende Messungen</b>	<b>97</b>
7.1	Untersuchung der Manganspektren im W-Band . . . . .	97
7.2	Messungen an den Proben der Serie 4 . . . . .	101
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Wichtige Zahlenwerte</b>	<b>107</b>
<b>B</b>	<b>Mangan-Linienbreiten aller Proben</b>	<b>109</b>
<b>C</b>	<b>Übersichtsspektren</b>	<b>111</b>
<b>D</b>	<b>Berechnung des Integrals in Kapitel 5.8.3</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Seit der Entdeckung Ohnos, dem es gelang, den III-V-Halbleiter Galliumarsenid durch den Einbau von Mangan bei 60 Kelvin ferromagnetisch zu machen, sind semimagnetische Halbleiter in den Brennpunkt des Interesses gerückt [Ohno 1996]. Als semimagnetisch bezeichnet man Halbleiter, wenn sie paramagnetische Fremdionen enthalten. Oft verwendet man dazu Mangan, aber auch verschiedene andere Elemente wie Cobalt oder Nickel werden untersucht. Ziel der aktuellen Forschungen auf diesem Gebiet ist es, eine ferromagnetische Ordnung zwischen den paramagnetischen Ionen zu erreichen, die bis zu einer möglichst hohen Curie-Temperatur Bestand haben soll. Man erhofft sich letztlich die Entwicklung neuer Halbleiter, die bei Raumtemperatur ferromagnetisch sind und zur Herstellung neuartiger Bauelemente verwendet werden können.

Zunächst konzentrierten sich die meisten Arbeiten auf das Material Galliumarsenid, denn Ohnos Curie-Temperatur schien noch zu steigern. Durch Nichtgleichgewichts-Epitaxie bei niedrigen Temperaturen wurden in der Folge Curie-Temperaturen von 110 Kelvin erreicht, konnten aber nicht weiter erhöht werden [Matsukura 1998]. Eine theoretische Arbeit Dietls sorgte später für Aufsehen, die vorhersagte, Galliumnitrid und Zinkoxid könnten bei Raumtemperatur ferromagnetisch gemacht werden [Dietl 2000]. Es stellt kein Problem dar, die in dieser Arbeit angenommenen Mangankonzentrationen von 5% zu erreichen, jedoch setzte Dietl auch eine metallische p-Dotierung von  $3,5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  voraus. Dietls Rechnung ergab ebenfalls, dass mit dem Materialsystem Gallium-Mangan-Arsenid höhere Curie-Temperaturen als die schon erreichten kaum zu erwarten sind. Daher beschäftigen sich viele Forscher seitdem mit den beiden vielversprechenden Halbleitern Galliumnitrid und Zinkoxid, auch wenn eine p-Dotierung in diesen Substanzen nur schwierig zu erreichen ist. Bei Galliumnitrid sollen bereits Proben hergestellt worden sein, die bei Raumtemperatur ferromagnetisch sind [Reed 2001], auch im Zinkoxid gibt es anscheinend erste Erfolge [Norton 2003]. Häufig hat sich jedoch trotz aller Vorsicht im Nachhinein herausgestellt, dass in angeblich ferromagnetischen Halbleitern in Wirklichkeit nur eine Phasensegregation stattgefunden hatte, die mit der Auskristallisation eines anderen, ferromagnetischen Materials verbunden war. Oft sind auch die Herstellungsmethoden nicht klar definiert [Sharma 2003]. Daher sollte man mit Erfolgsmeldungen vorsichtig umgehen.

Zu den Anwendungen, die man sich von den magnetischen Halbleitern erhofft, zählt eine neuartige Elektronik, welche den Spin-Freiheitsgrad der Elektronen zum Schalten ausnutzt und daher als "Spintronik" bezeichnet wird. Ein bekannter Vorschlag für einen Spintransistor stammt bereits aus dem Jahr 1990 [Datta 1990]. Die Manipulation der Spins soll in der zitierten Arbeit auf elektrischem Weg in einem zweidimensionalen Elektronengas erreicht werden. Für derartige Bauteile sind Quellen spinpolarisierter Elektronen notwendig, die anschließend unter Erhaltung ihrer Polarisation transportiert und auch spinabhängig detektiert werden müssen. Als problematisch hat sich die Verwendung ferromagnetischer Metalle für die Spininjektion und -detektion herausgestellt, da die Effizienzen wegen der unterschiedlichen Zustandsdichten von Metall und Halbleiter sehr niedrig sind. Hier setzt man auf die Entwicklung ferromagnetischer Halbleiter. Die Herstellung einer Spin-Leuchtdiode, die polarisiertes Licht emittiert, lässt auf eine effiziente Spininjektion hoffen [Jonker 2000]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten umfassen Spinventil-Transistoren, neuartige Logikbausteine, optische Computer und nichtflüchtige Speicherelemente [Wolf 2001].

Im Rahmen dieser Arbeit werden manganhaltige Zinkoxidschichten mit Hilfe der Elektronenspinresonanz untersucht, die von der Gruppe um Prof. Waag in der Abteilung für Halbleiterphysik an der Universität Ulm hergestellt wurden. Gegenüber SQUID-Magnetisierungsmessungen, die normalerweise zur magnetischen Charakterisierung solcher Halbleiterproben eingesetzt werden, lassen sich mit der verwendeten Methode die Signale unterschiedlicher magnetischer Zentren trennen. Dies bezieht sich nicht nur auf unterschiedliche Ionentypen, sondern auch auf Unterschiede in den lokalen Umgebungen gleichartiger Zentren. Des Weiteren erreicht man hohe Empfindlichkeiten, so dass auch stark verdünnte Proben noch untersucht werden können. Durch die voneinander unabhängige Variation von Mangangehalt und n-Dotierung konnten so Rückschlüsse über die Wechselwirkung zwischen den Manganzentren gezogen werden.

# Kapitel 2

## Grundlagen der Elektronenspinresonanz (ESR)

### 2.1 Die Methode der magnetischen Resonanz

In einem ESR-Experiment werden über ein magnetisches Wechselfeld  $\mathbf{B}_1$  magnetische Dipolübergänge zwischen den Zuständen eines paramagnetischen Elektronenspinsystems induziert, das sich in einem konstanten äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  befindet. Es handelt sich um eine experimentelle Methode, die für die Untersuchung paramagnetischer Störstellen und Verunreinigungen in Festkörpern besonders gut geeignet ist. Auch Leitungselektronen in Metallen und Halbleitern können so studiert werden. Die beiden genannten Spinsysteme treten in magnetischen Halbleitern gemeinsam auf, weshalb es vielversprechend erscheint, an diesen Materialien ESR-Experimente durchzuführen. Des Weiteren findet die ESR auch überall dort Anwendung, wo Molekülradikale vorliegen oder als Übergangszustände chemischer Reaktionen auftreten. Im Folgenden soll ein allgemeines ESR-Experiment kurz in seiner einfachsten Betrachtungsweise beschrieben werden.

In der Regel kann das zu untersuchende Spinsystem näherungsweise als eine Ansammlung nicht wechselwirkender Spins  $\mathbf{J}_i$  angesehen werden, die jeweils ein magnetisches Moment

$$M_i = \gamma \mathbf{J}_i = g \mu_B \frac{\mathbf{J}_i}{\hbar} \quad (2.1)$$

besitzen. Hier bezeichnet  $\gamma := -g\mu_B/\hbar$  das gyromagnetische Verhältnis,  $\mu_B$  das bohrsche Magneton. Für freie Elektronen ist  $g \approx 2.00232$ <sup>1</sup>.

Wird nur die Zeeman-Wechselwirkung berücksichtigt, lautet die heisenbergsche Bewegungsgleichung in einem zeitlich veränderlichen Magnetfeld für den Erwartungswert

---

<sup>1</sup>Eigentlich ist  $g$  negativ, da das Elektron eine negative Ladung besitzt, doch entspricht es bei Elektronen (leider) der Konvention,  $g > 0$  zu wählen und statt dessen die Vorzeichen aller Ausdrücke umzudefinieren, in denen  $g$  vorkommt. Bei Kernen wird dagegen nichts umdefiniert.

jedes einzelnen magnetischen Moments

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \mathbf{M}_i \rangle = \langle [\mathbf{M}_i, \hat{H}(t)] \rangle = \langle [\mathbf{M}_i, -\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{B}(t)] \rangle$$

oder

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{M}_i \rangle(t) = \gamma \langle \mathbf{M}_i \rangle(t) \times \mathbf{B}(t), \quad (2.2)$$

wie sich mit Hilfe der Drehimpulsvertauschungsrelationen ergibt. Für den Erwartungswert  $\mathbf{M}$  des Gesamtmoments  $\sum_{i=1}^N \mathbf{M}_i$  gilt dieselbe, mit der klassischen identische Bewegungsgleichung. Ergänzt man sie in phänomenologischer Weise um Relaxationseffekte, erhält man die *blochschen Gleichungen* [Abragam 1970]:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B}(t))_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B}(t))_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B}(t))_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Hierin bedeuten  $T_1$  und  $T_2$  die longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit. Für die longitudinale Relaxation sind nur Prozesse wichtig, bei denen sich die Energie des Spinsystems ändert.  $M_0$  bezeichnet die Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Grenzfall hoher Temperaturen ( $k_B T \gg g\mu_B B$ ) ist sie für ein System identischer, unabhängiger Spins gegeben durch die *Curie-Formel*

$$M_0 = n \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} B_0 \quad (2.4)$$

mit der Anzahldichte  $n$  der Spins und der Spinquantenzahl  $J$  [Slichter 1990].

Für ein rotierendes magnetisches Feld der Form  $\mathbf{B}(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ B_1 \sin(\omega t) \\ B_0 \end{pmatrix}$ , wie es in der ESR angelegt wird, lautet die im mitrotierenden Koordinatensystem stationäre Lösung der Bloch-Gleichungen folgendermaßen:

$$\begin{aligned} M_z &= M_0 \cdot \frac{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ M_{\pm} &= M_0 \cdot \frac{[(\omega - \omega_L) T_2 \pm i] \gamma B_1 T_2 e^{\pm i\omega t}}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hier bedeutet  $\omega_L := -\gamma B_0$  die Larmorfrequenz, und es werden die üblichen komplexen Größen  $M_{\pm} := M_x \pm iM_y$  verwendet [Abragam 1970]. Des Weiteren kann man eine komplexe transversale Suszeptibilität<sup>2</sup> gegenüber dem Feld  $\mathbf{B}_1$  einführen ( $M_0 = \chi_0 B_0$ ):

$$\chi := \chi_0 \frac{[(\omega - \omega_L)T_2 + i] \gamma B_0 T_2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (2.6)$$

Für kleine  $\mathbf{B}_1$ -Felder beträgt die Breite der Absorptionslinie  $\Delta\omega := 1/T_2$  und schließt homogene Verbreiterungsmechanismen wie die Spin-Gitter-Relaxation ein. In hohen  $\mathbf{B}_1$ -Feldern kommt es zur Sättigung: Die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld wird so groß, dass sie die Besetzungszahlen der beteiligten Spin-Niveaus merklich ausgleicht. Daher nimmt die transversale Suszeptibilität ab, außerdem verbreitert sich die Linie auf  $\Delta\omega = \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} / T_2$ . Zur Beschreibung des Sättigungsverhaltens definiert man einen Sättigungsparameter

$$s := \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (2.7)$$

In einem ESR-Spektrometer wird  $\omega_L$  über das angelegte Feld  $\mathbf{B}_0$  variiert, die Mikrowellenfrequenz  $\omega$  bleibt konstant. Man misst den Imaginärteil der transversalen Suszeptibilität (Gleichung 2.6), erhält also bei homogener Verbreiterung Lorentzlinien unabhängig davon, ob ein Übergang gesättigt ist oder nicht:

$$\text{Signal} \sim \chi_0 \frac{\gamma B_0 T_2}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (2.8)$$

Die Fläche unter der Kurve ist natürlich proportional zur Anzahl der paramagnetischen Zentren und kann bei bekanntem Probenvolumen zur Messung ihrer Konzentration herangezogen werden.

Ist das effektive lokale Magnetfeld über die Probe inhomogen, wird die Linie durch eine entsprechende Überlagerung von Lorentzlinien beschrieben. Dieser Fall tritt beispielsweise auf, wenn das äußere Magnetfeld verzerrt wird oder die Hyperfeinstruktur nicht aufgelöst ist. Häufig gibt es in solchen Systemen aber eine Bewegungs- oder Austauschverschmälerung, so dass man trotzdem eine homogene Lorentzlinie beobachtet.

## 2.2 ESR von Übergangsmetallionen in Festkörpern

Im folgenden Abschnitt soll kurz der notwendige theoretische Hintergrund für die mathematische Beschreibung isolierter Übergangsmetallionen in kristallinen Festkörpern skizziert werden, wie er insbesondere im Buch von Abragam und Bleaney dargestellt ist [Abragam 1970]. Magnetische Wechselwirkungen zwischen den Ionen werden zunächst also ausgeklammert.

<sup>2</sup>Suszeptibilitäten sind hier zweckmäßigerweise über die Flussdichte  $\mathbf{B}$  definiert anstatt über die Feldstärke  $\mathbf{H}$



### 2.2.1 Physikalische Einordnung

Bringt man ein freies Atom oder Ion in ein magnetisches Feld  $\mathbf{B}_0$ , tritt in nichtrelativistischer Beschreibung der Zeeman-Term

$$\hat{H}_Z = \mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{L}/\hbar + g\mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S}/\hbar + \frac{e^2}{8m_0} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{B}_0)^2 \quad (2.9)$$

zusätzlich im Hamiltonoperator auf. Hierin sind  $\mathbf{L} := \sum_i \mathbf{l}_i$  und  $\mathbf{S} := \sum_i \mathbf{s}_i$  die Summen über die Bahn- bzw. Spindrehimpulse der einzelnen Elektronen. Zu beachten ist die Konvention  $g > 0$ .

Der letzte Summand des Zeeman-Terms beschreibt den Diamagnetismus der Bahnbewegung und kann im Folgenden weggelassen werden, weil er in allen für die ESR relevanten Zuständen des Atoms praktisch den gleichen Wert hat.

Um die Eigenzustände des Ions im Magnetfeld zu berechnen, geht man in der Atomphysik bekanntermaßen nach der Störungstheorie vor. Unter der Annahme, dass ein laborübliches Magnetfeld von höchstens ein paar Tesla anliegt, gibt der Zeeman-Term den geringsten Beitrag und wird erst ganz zum Schluss berücksichtigt. Zuerst liefert eine Hartree-Fock-Rechnung die Coulomb-Energie einer bestimmten elektronischen Konfiguration. Sie ist allerdings noch stark entartet, da in diesem Stadium der Rechnung alle Drehimpulsorientierungen der einzelnen Elektronen dieselbe Energie besitzen. Die Hartree-Fock-Rechnung berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung aber noch nicht vollständig - deren restliche Effekte heben die Entartung der Konfiguration teilweise auf. Für leichte Elemente geben die ersten zwei hundschen Regeln zur LS-Kopplung an, welcher Grundzustand dabei entsteht. Schließlich wird die Spin-Bahn-Kopplung als Störung dieses Grundzustandes eingerechnet (3. Hundsche Regel); der Zeeman-Term hebt die dann noch vorhandene Entartung vollends auf.

Befindet sich das Ion nun in einem Kristall, der zunächst als vollständig ionisch angenommen werden soll, so ist zusätzlich noch das elektrostatische Feld  $V$  der benachbarten Ionen im Hamiltonoperator zu berücksichtigen. Wenn dessen Effekte kleiner sind als die der Spin-Bahn-Kopplung, spricht man von schwachen Kristallfeldern; sind sie sogar stärker als die Coulomb-Restwechselwirkungen, die zur LS-Kopplung führen, handelt es sich um starke Kristallfelder. Mittlere Kristallfelder liegen in ihrer Stärke dazwischen.

### 2.2.2 Die Kristallfeldtheorie

Für diese Arbeit ist nur die Beschreibung von Ionen relevant, bei denen ein mittleres Kristallfeld, das zumindest die erste hundsche Regel nicht verletzt, zu einem nicht bahnentarteten Grundzustand führt. In diesem Fall kann man dem Grundzustand eine (eventuell fiktive) Bahndrehimpulsquantenzahl  $L=0$  geben, die Spinquantenzahl  $S$  des freien Ions bleibt erhalten.

Der Grundzustand ist also ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung  $(2S+1)$ -fach spinentartet. Wäre die Spin-Bahn-Kopplung  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  völlig vernachlässigbar gegenüber dem Kristallfeld, würde es ausreichen, sie nur innerhalb dieses Spinmultipletts zu diagonalisieren. In diesem Unterraum sind aber alle Matrixelemente der Bahndrehimpulskomponenten Null, also ergäbe sich keine weitere Aufspaltung des Grundzustandes. Besser wird die Rechnung, wenn man Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung zumindest näherungsweise gemeinsam diagonalisiert. Dann treten in zweiter Ordnung der Störungsrechnung Kreuzterme der Form

$$\sum_n \frac{\langle m | V | n \rangle \langle n | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | m' \rangle}{E_0 - E_n} \quad (2.10)$$

auf, welche die beiden Zustände  $|m\rangle$  und  $|m'\rangle$  des Grundzustandsmultipletts über unbesetzte Zustände  $|n\rangle$  verbinden ( $E_0$  ist die Grundzustandsenergie). Da man in der ESR nur an den Eigenschaften des Grundzustandsmultipletts interessiert ist, verkürzt man diese Matrixelemente zu  $\langle m | \tilde{V} | m' \rangle$  und führt durch diese Definition einen effektiven Kristallfeld-Hamiltonoperator  $\tilde{V}$  ein, der dieselben Symmetrieeigenschaften besitzt wie das Kristallfeld  $V$ . Das effektive Kristallfeld ist aufgrund der Nenner in Gleichung 2.10 umso stärker, je dichter die nächsthöheren angeregten Zustände beim Grundzustand liegen. Man erwartet also für solche Ionen, die schon als freie Teilchen einen S-artigen Grundzustand besitzen, eine viel geringere Nullfeldaufspaltung als für solche, die als freie Ionen einen Bahndrehimpuls hätten. Zur ersten Art gehören  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in Zinkoxid, während die in Kapitel 5.3 beschriebenen Spektren von  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter die zweite Kategorie fallen.

Entscheidend ist, dass die Symmetrie der Kristallumgebung und damit des Kristallfeldes  $V$  die Form des Operators  $\tilde{V}$  stark einschränkt. Entwickelt man  $V$  in eine Taylorreihe, dürfen in jeder Ordnung nur Linearkombinationen von Termen vorkommen, welche unter allen Symmetrieeoperationen invariant sind, die auch die lokale Umgebung des Ions invariant lassen. Eine weitere, viel stärkere Einschränkung ist durch das Wigner-Eckart-Theorem gegeben: Für das Kristallfeld (welches man als Summe irreduzibler Tensoroperatoren schreiben kann) ist insbesondere der aus diesem Theorem folgende Satz wichtig, dass unter der Bedingung  $k > 2S$  alle Matrixelemente  $\langle S, M_S | \tilde{V}_k^q | S, M'_S \rangle$  Null sind, die zu einem beliebigen irreduziblen Tensoroperator  $k$ -ter Stufe gehören, der hier mit  $\tilde{V}_k^q$  bezeichnet sei. Die Taylorreihe kann also nach der Ordnung  $2S$  abgebrochen werden. Also bleibt für jede Symmetrie bei gegebenem Elektronenspin  $S$  immer nur eine endliche, kleine Anzahl von Parametern übrig, von denen der Operator  $\tilde{V}$  abhängen kann. Durch eine geschickte Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems (siehe [Stevens 1952] und [Elliott 1953]) lässt sich zeigen, dass man für diese einzelnen Komponenten einfach handhabbare Äquivalentoperatoren einführen kann, die nur aus Produkten der Spinoperatoren  $S_x, S_y$  und  $S_z$  bestehen sowie deren Linearkombinationen. Sie besitzen innerhalb des Grundzustands-Spinmultipletts dieselben Matrixelemente wie das effektive Potential  $\tilde{V}$  und sind unter anderem in [Abragam 1970] tabelliert.

Die bisher skizzierte Theorie war davon ausgegangen, dass ein elektrostatisches Kristallfeld  $V$  vorliegt. In realen Kristallen kommen immer auch kovalente Bindungen vor, so dass die Elektronen nicht mehr bei den einzelnen Ionen lokalisiert sind. Dies bedeutet in den allermeisten Fällen jedoch nur, dass man die Größe der Kristallfeldaufspaltung nicht aus dem oben angegebenen Modell berechnen kann. Die grundsätzliche Beschreibung der Spektren bleibt also weiterhin gültig, während sich die Parameterwerte für das Kristallfeld ändern und nur in Ausnahmefällen aus dem Modell ionischer Ladungen berechnet werden können.

### 2.2.3 Die Hyperfeinwechselwirkung

Die Wechselwirkung des Atomkerns mit der Elektronenhülle hat sowohl eine elektrische als auch eine magnetische Komponente. Hier ist nur die magnetische Hyperfeinwechselwirkung von Bedeutung; Kern-Quadrupolmomente wurden an keiner Probe gemessen.

Man sollte meinen, dass für Ionen wie  $\text{Mn}^{2+}$  keine Hyperfeinwechselwirkung vorkommt: Die Valenzelektronen befinden sich nicht in s-Orbitalen, so dass keine Fermi-Kontakt-Wechselwirkung existiert. Außerdem koppeln sie zu einem S-Zustand ohne Bahndrehimpuls, wodurch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem Kernmoment ebenfalls wegfällt. Wenn die Hartree-Fock-Lösung und die Hund'schen Regeln exakt wären, müsste diese Schlussfolgerung richtig sein. In Wirklichkeit sind der Grundzustandskonfiguration immer auch kleine Beiträge anderer Konfigurationen beigemischt - unter anderem auch solcher, die ungepaarte s-Elektronen in höheren Schalen besitzen. Dadurch kommt auch bei Ionen wie  $\text{Mn}^{2+}$  eine Hyperfeinstruktur vom Fermi-Kontakt-Typ zustande ( $\hat{H}_{\text{HFS}} = A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$  mit der Konstanten  $A$ ). Ein anderer Erklärungsansatz nach Sternheimer, der allerdings streng genommen einige theoretische Probleme aufweist, geht davon aus, dass die Anwesenheit der Valenzelektronen die inneren Schalen "polarisiert". Das bedeutet, die radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der inneren Elektronen werden in der Hartree-Fock-Rechnung nicht mehr für beide Spinrichtungen als gleich angenommen. Insbesondere sind daher die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der s-Elektronen am Kernort von der Spinquantenzahl abhängig, was gleichbedeutend ist mit einer endlichen Fermi-Kontakt-Wechselwirkung.

In beiden Modellen wird klar, dass die Hyperfeinwechselwirkung von der Kristallumgebung abhängen muss, welche die Anteile anderer Konfigurationen gegenüber dem freien Ion verändern kann beziehungsweise die Polarisation der inneren Elektronenschalen beeinflusst. Entscheidend ist dabei der Kovalenzgrad der Bindung, der über die elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der 4s-Schale der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen entscheidet [van Gisbergen 1994].

# Kapitel 3

## Die ESR-Messtechnik

### 3.1 Prinzipieller Aufbau eines ESR-Spektrometers

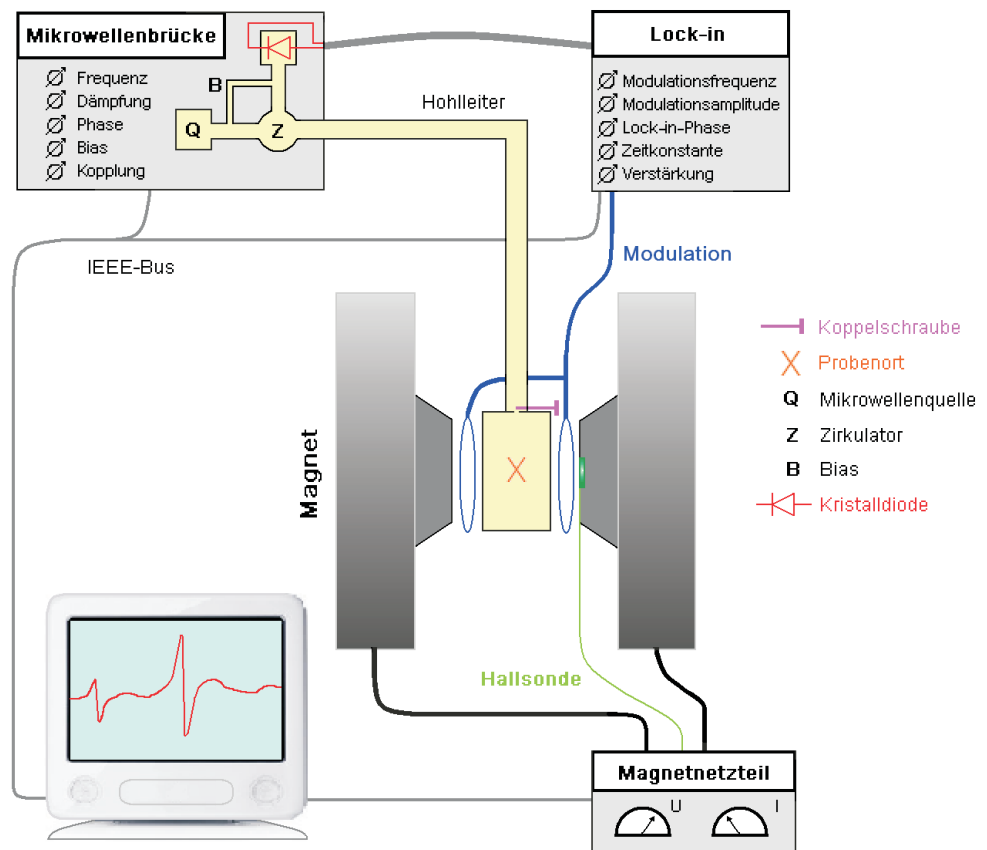


Abbildung 3.1: Aufbau eines ESR-Spektrometers

In Abbildung 3.1 ist schematisch dargestellt, wie die meisten ESR-Spektrometer heute aufgebaut sind. Für laborübliche Werte des statischen Feldes  $B_0$  liegen die Lar-

morfrequenzen im Mikrowellenbereich. Daher wird das  $\mathbf{B}_1$ -Feld in einem Resonator durch Einkopplung von Mikrowellen erzeugt, die in der Frequenz mit einer geeigneten Resonatormode zusammenfallen. Am Probenort lässt sich die linear schwingende magnetische Flussdichte dieser stehenden Welle als Überlagerung zweier gegensinnig rotierender Vektoren schreiben. Der gegen die Präzessionsrichtung der Magnetisierung rotierende Anteil kann vernachlässigt werden, sofern man nicht mit sehr niedrigen  $\mathbf{B}_0$ -Feldern arbeitet.

Entsprechend ist das Zentralstück jedes ESR-Spektrometers ein System von Mikrowellenhohlleitern. An einem Ende wird die Mikrowelle von einer Quelle eingespeist, die heute üblicherweise einen Gunn-Oszillator enthält, aber auch Klystrons sind noch in Gebrauch. Die Mikrowelle wird zunächst zum Resonator geschickt, wo sie eine bestimmte Mode anregt. Je höher die Resonatorgüte, um so stärker ist das an der Probe angreifende  $\mathbf{B}_1$ -Feld. Als Messsignal dienen die von dort reflektierten Anteile: Man stellt mit Hilfe einer Koppelschraube am Resonator dessen Impedanz so ein, dass er an den Hohlleiter angepasst ist. Das heißt, die gesamte einfallende Mikrowelle wird in den Resonatorwänden und in der Probe in Wärme umgewandelt. Fährt man nun das Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  auf einen Wert, bei dem Spins in der Probe mit der Mikrowelle in Resonanz sind, ändert sich dadurch die Impedanz, und ein Teil der Leistung wird nun reflektiert. Diese Leistung darf nicht wieder zurück zur Quelle, so dass man also ein nicht reziprokes Bauteil benötigt (den Zirkulator), um den Detektor von der Quelle zu isolieren und von dieser wiederum die reflektierte Leistung fernzuhalten. Weiterhin besitzt das Mikrowellennetzwerk einen Arm, der zusätzlich zum eigentlichen Signal einen einstellbaren Anteil (Bias) der Quellenleistung direkt auf den Detektor leitet, damit dieser auf seinen Arbeitspunkt vorgespannt wird. Der vom Resonator reflektierte Signalanteil selbst muss wesentlich kleiner sein als die Vorspannung, um den linearen Bereich des Kristalldioden-Detektors nicht zu verlassen.

Da der Resonator eine genau definierte Frequenz besitzt und die Phasenlage der Vorspannung zur Signalwelle auch von der Mikrowellenfrequenz abhängt, ist es klar, dass bei der Messung das Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  verändert werden muss und die Frequenz konstant bleibt. Anders wäre es schon aus dem Grund problematisch, dass die Mikrowellenquellen alle entweder Hohlraumoszillatoren benötigen oder sonst in irgendeiner Weise dimensionsmäßig an die zu erzeugenden Frequenzen angepasst sein müssen und daher nur einen geringen Abstimmbereich besitzen.

Um eine ausreichende Stabilisierung der Mikrowellenfrequenz auf die Resonatormode zu gewährleisten, setzt man ein Frequenznachführsystem ein (AFC, Automatic Frequency Control). Hierbei werden über eine Modulation der Quellfrequenz im kHz-Bereich Seitenbanden erzeugt, deren Amplituden als Regelsignal dienen.

Durch die Überlagerung von Bias und Signal erfolgt eine homodyne Detektion: Die Summe von  $A \cdot e^{i\omega t}$  (Bias) und  $b \cdot e^{i\omega t + \phi}$  (Signal) ergibt eine komplexe Größe der

Amplitude

$$A\sqrt{1 + 2\frac{b'}{A}\cos\phi - 2\frac{b''}{A}\sin\phi + \frac{|b|^2}{A^2}} \approx A + b'\cos\phi - b''\sin\phi, \quad (3.1)$$

wenn  $A$  reel ist und  $b = b' + ib''$  komplex sowie  $|b| \ll A$ . Je nach Einstellung der Phase  $\phi$  kann man also den Real- oder den Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität detektieren; bei Verwendung der automatischen Frequenznachführung ist man jedoch auf den Absorptionsanteil  $b''$  festgelegt. Aus Gründen der Rauschunterdrückung wird das Signal moduliert und mit einem Lock-in-Verfahren gemessen. Über kleine Zusatzspulen am Resonator prägt man dem Feld  $\mathbf{B}_0$  dabei die Modulation auf. Der Vorteil dieser Detektionsmethode ergibt sich daraus, dass der Lock-in-Verstärker auf ein kleines Frequenzfenster um die Modulationsfrequenz herum eingestellt werden kann, so dass Rauschen nur in diesem engen Frequenzbereich  $\Delta f$  durchgelassen wird. Liegt die Modulationsfrequenz genügend hoch, in der Regel bei 100 kHz, ist die Rauschunterdrückung besonders effektiv. Man muss lediglich beachten, dass die Reaktionszeit des Detektionssystems dadurch auf etwa  $\tau = 1/\Delta f$  ansteigt.

## 3.2 Kenngrößen und experimentelle Besonderheiten

Die wichtigste Kenngröße eines ESR-Resonators ist seine unbelastete Güte  $Q_u$ . Sie ist definiert als

$$Q_u = \frac{2\pi \cdot \text{Energie der stehenden Welle}}{\text{Energieverlust pro Schwingungsperiode}} \quad (3.2)$$

Bei Hohlraumresonatoren wie z. B. dem verwendeten Rechteckresonator kommen die Verluste hauptsächlich durch die Ströme in der Resonatorwand zustande, welche die stehende Welle verursacht. Je höher die Leitfähigkeit des verwendeten Materials, umso höher ist die unbelastete Güte. Sie wird jedoch herabgesetzt durch jeden Gegenstand, den man in den Resonator einbringt, also insbesondere das Kühlsystem und die Probe selbst. Diese sollte daher möglichst nicht in Bereiche mit starkem elektrischem Feld hineinragen. Die Verluste addieren sich, also gilt für die wirkliche Güte  $Q$ :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_\epsilon} + \frac{1}{Q_\chi} \quad (3.3)$$

Hier steht  $1/Q_\epsilon$  für den Anteil der dielektrischen Polarisierungsverluste aller eingebrachten Gegenstände und  $1/Q_\chi$  für die magnetischen, deren Änderung dann das Messsignal darstellt. Man kann sie mit der obigen Definition schreiben als

$$Q_\chi = \frac{\int_{\text{Resonator}} H_1^2 dV}{\chi'' \int_{\text{Probe}} H_1^2 dV} = \frac{1}{\chi'' \eta} \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung ist der Füllfaktor  $\eta$  definiert; er gibt den Anteil der Feldenergie im Resonator an, der sich im Probenvolumen befindet.

Eine Abschätzung zeigt, wie die Signalgröße mit der Güte in Zusammenhang steht [Poole 1983]. Nimmt man an, dass außer den zu messenden Spinresonanzen keine magnetischen Verluste vorliegen und definiert entsprechend eine Güte  $Q_0$  über

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_\epsilon} , \quad (3.5)$$

dann beträgt die (geringe) Veränderung der Gesamtgüte  $Q$  gegenüber  $Q_0$  in Resonanz

$$\Delta Q = -Q_0^2 \cdot \frac{1}{Q_\chi} \quad (3.6)$$

In homodyner Detektion ist das Detektorsignal proportional zur Amplitude  $A_{\text{refl}}$  der reflektierten Welle (Gleichung 3.1). Bezeichnet man den Wellenwiderstand des Hohlleiters mit  $R$  und den Abschlusswiderstand des Resonators mit  $R_{\text{res}}$  sowie die Amplitude der einfallenden Welle mit  $A$ , so folgt aus den Stetigkeitsbedingungen der Felder

$$A_{\text{refl}} = \frac{R_{\text{res}} - R}{R_{\text{res}} + R} \cdot A \quad (3.7)$$

Für kritische Kopplung, das heißt  $R_{\text{res}} = R$ , ist die Änderung in der reflektierten Amplitude gegeben durch

$$\frac{\Delta A_{\text{refl}}}{A} = \frac{\Delta R_{\text{res}}}{2R_{\text{res}}} = \frac{\Delta Q}{2Q_0} = -\frac{Q_0}{2Q_\chi} \quad (3.8)$$

Der vorletzte Schritt folgt daraus, dass  $R_{\text{res}}$  proportional zu den Verlusten im Resonator sein muss, also auch  $R_{\text{res}} \sim 1/Q$ . Die Formel zeigt, dass eine hohe Güte  $Q_0$  für die Größe des Signals entscheidend ist.

Die Empfindlichkeit des Spektrometers wird vom Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt. Typischerweise ist das Detektorrauschen entscheidend. Andere Ursachen wie Mikrofonie, Einflüsse des Kühlsystems, Verstärkerrauschen, das Rauschen der Mikrowellenquelle selbst sowie Schwingungen des Resonators durch modulationsbedingte Wirbelströme können normalerweise weitgehend minimiert werden oder spielen nur in extremen Betriebszuständen eine wesentliche Rolle. Für das Rauschen des Detektorstroms ist der thermische Anteil entscheidend. Im Vergleich zum Johnson-Rauschen eines ohmschen Widerstands ist die Rauschleistung jedoch um einen von der Modulationsfrequenz  $f_{\text{mod}}$  abhängigen Vorfaktor erhöht:

$$P_{\text{rausch}} = \left( \frac{\gamma P_k}{f_{\text{mod}}} + 1 \right) kT \cdot \Delta f \quad (3.9)$$

$\Delta f$  ist die Bandbreite des Verstärkers,  $\gamma$  liegt in der Größenordnung  $10^{11} \text{ W}^{-1}\text{s}^{-1}$  und  $P_k$  bezeichnet die auf den Kristalldetektor einfallende Mikrowellenleistung [Poole 1983].

Soll die Linienform richtig wiedergegeben werden, muss man allerdings zusätzliche Einschränkungen der Empfindlichkeit in Kauf nehmen. Das  $\mathbf{B}_1$ -Feld und damit die Mikrowellenleistung dürfen nicht so hoch werden, dass Sättigung eintritt, und die Modulationsamplitude muss wesentlich kleiner gewählt werden als die Linienbreite [Wahlquist 1961]. Bei sehr langen Relaxationszeiten  $T_1$  führen auch zu hohe Modulationsfrequenzen ( $\omega_{\text{mod}} > 1/T_1$ ) zur Verzerrung der gemessenen Linien [Portis 1953].

### 3.3 Beschreibung der eingesetzten Spektrometer

Die X-Band-Messungen wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker in einem Standard-Rechteckresonator (Modell ER4102ST) durchgeführt<sup>1</sup>. Mit den verwendeten Halbleiterschichten auf Saphirsubstrat (ca. 3 mm × 3 mm groß) war der Resonator in allen Temperaturbereichen kritisch koppelbar. Über einen Quarzglaseinsatz konnte die Probe mit gasförmigem Helium angeströmt werden; Temperaturen im Bereich von 4 Kelvin bis Raumtemperatur waren mit diesem Kryostaten möglich. Der Probenstab war um seine Achse drehbar angebracht und konnte in der Winkelposition auf 1 Grad genau eingestellt werden.

Das Mikrowellensystem bestand aus einem Gunn-Oszillator als Quelle und einer Kristalldiode zur Detektion; ohne Dämpfung betrug die Leistung der Quelle 200 mW. Die Dämpfung konnte in Schritten von 1 dB verändert werden und ist im Folgenden bei Leistungsabhängigkeiten immer statt der Leistung als Parameter angegeben. Mittels eines Frequenzzählers war es möglich, die Mikrowellenfrequenz zu messen. Das typische Frequenzrauschen lag in der Gegend von 1 kHz, Frequenzdriften während einer zehnminütigen Messung waren selten größer als 10 kHz.

Über die wassergekühlten Hauptfeldspulen konnten Magnetfelder  $\mathbf{B}_0$  bis zu 1,25 Tesla bei einer Homogenität von  $10^{-6}$  über das Probenvolumen angelegt werden. Das Feld  $\mathbf{B}_0$  war mit einer NMR-Sonde auf  $10^{-6}$  Tesla (0.01 Gauß) genau messbar, allerdings am Polschuh und nicht direkt am Ort der Probe. So konnte eine Drift des Hallsensors festgestellt werden. Für g-Faktor-Messungen wurde die Sonde gegen eine LiF-Standardprobe kalibriert (siehe Kapitel 5.3). Begrenzend auf die Genauigkeit von g-Faktor-Messungen wirkte sich daher lediglich das jeweilige Signal-Rausch-Verhältnis aus sowie Abweichungen der Modelle von den gemessenen Kurven oder nicht zu vermeidende Untergrundsignale.

Bei dem W-Band-Spektrometer handelte es sich um ein Eigenbaugerät der Arbeitsgruppe Denninger. Ein Fabry-Pérot-Resonator mit einem Durchmesser von ca. 2 cm ermöglichte es, auch Proben mit relativ großer Fläche noch unterzubringen. Für die Messungen erwiesen sich möglichst quadratische Stücke von etwa 1 mm × 1 mm als optimal, denn selbst bei dieser Größe war die Güte durch die Probenverluste stark herabgesetzt. Kritisch koppeln konnte man den Resonator daher bei keiner Messung,

---

<sup>1</sup>Ein dielektrischer Resonator erwies sich aufgrund des Hintergrundsignals als unbrauchbar, welches für hohe Leistungen das zu messende Signal um ein Vielfaches überstieg.



auch konnte die Frequenznachführung nicht eingesetzt werden. Ein Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  von bis zu 8 Tesla senkrecht zur Spiegeloberfläche stand zur Verfügung. Weil die Wellenlänge bei 94 GHz nur noch 3 mm beträgt, wurde die Probe mit der Zinkoxidschicht auf den Spiegel gelegt, da sich dort immer ein Magnetfeldmaximum befindet. Maximal lieferte die Mikrowellenquelle in diesem Spektrometer eine Leistung von 5 mW.

# Kapitel 4

## Semimagnetische Halbleiter in der ESR

### 4.1 Physikalische Beschreibung

Das für die Elektronenspinresonanz relevante Modell von paramagnetischen Übergangsmetallionen in Festkörpern wurde bereits in Abschnitt 2.2 erläutert. Hier soll es darum gehen, zunächst die Bewegung der Elektronen in den Bändern zu beschreiben. Anschließend werden mögliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen diesen beiden Spinsystemen dargestellt und ihre bedeutendsten Effekte genannt. Der dritte und wichtigste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Grundlage für die Interpretation von ESR-Messungen an stark verdünnten semimagnetischen Halbleitern unterschiedlicher n-Dotierung, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden.

#### 4.1.1 Die $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ – Theorie für Halbleiterelektronen

In den 50er Jahren entwickelten Luttinger und Kohn [Luttinger 1955] eine Form der Effektivmasstheorie, die heute als  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  – Theorie bekannt ist. Sie berücksichtigt auch Effekte, die durch die Entartung von Bändern zustande kommen, und ist für die Beschreibung von Halbleitern in den meisten Fällen gut geeignet. Insbesondere konnten bisher nur mit der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  – Theorie brauchbare Berechnungen von g-Faktoren in Halbleitern angestellt werden<sup>1</sup>, vgl. etwa [Zawadzki 1992] für InSb.

Betrachtet wird ein Halbleiterelektron unter dem Einfluss eines Potentials  $U$ , das beispielsweise von einem flachen Donator herrührt. Also lautet die zu lösende Schrödingergleichung  $\{H_0 + U\}\Psi = E \cdot \Psi$  mit dem Einelektronenpotential  $H_0$  des Halbleiters. Die Effektivmassennäherung gilt für Elektronen in der Nähe des Bandminimums bzw. für Löcher in der Nähe des Bandmaximums; hier wurde der  $\Gamma$ -Punkt gewählt. Daher erweist es sich als praktisch, die Schrödingergleichung nicht nach den Bloch-Funktionen  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  zu entwickeln, sondern nach dem ebenfalls orthonormalen System der Funk-

---

<sup>1</sup>G. Denninger, persönliche Mitteilung

tionen  $|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle := e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{n}\mathbf{0}}(\mathbf{r})$ . In dieser Basis sind die Matrixelemente von  $H_0$  zwar noch diagonal in  $\mathbf{k}$ , aber nicht mehr in  $\mathbf{n}$ :

$$\langle \mathbf{n}\mathbf{k} | H_0 | \mathbf{n}'\mathbf{k}' \rangle = \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \left[ \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \left( E_{\mathbf{n}} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} \right) + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}}{m_0} \right] \quad (4.1)$$

mit

$$\mathbf{p}_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} := \frac{(2\pi)^3}{V_0} \int_{V_0} d^3\mathbf{r} u_{\mathbf{n}\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) u_{\mathbf{n}'\mathbf{0}}(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

worin  $V_0$  das Volumen der Einheitszelle bezeichnet;  $m_0$  ist die freie Elektronenmasse. Ändert sich das Potential  $U$  über eine Gitterperiode nur wenig, so kann man seine Interbandmatrixelemente vernachlässigen. Dieser Punkt ist entscheidend für die Einfachheit des Ergebnisses, schränkt aber auch die Gültigkeit der Theorie entsprechend ein. Es ist unter dieser Voraussetzung

$$\langle \mathbf{n}\mathbf{k} | U | \mathbf{n}'\mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (4.3)$$

mit der Fouriertransformierten  $\tilde{U}(\mathbf{k}) := \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r})$ . Die Schrödingergleichung für die Entwicklungskoeffizienten  $A_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$  nach den  $|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle$  lautet also

$$\left( E_{\mathbf{n}} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} \right) A_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}}{m_0} A_{\mathbf{n}'}(\mathbf{k}) + \int d\mathbf{k}' \tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') A_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}') = E \cdot A_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \quad (4.4)$$

Diese Gleichung kann nun noch vereinfacht werden, indem man sie auf geschickt gewählte Linearkombinationen der  $A_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$  umschreibt, so dass die dann noch auftretenden Interbandmatrixelemente in erster Ordnung vernachlässigbar werden [Luttinger 1955]. Transformiert man nach dieser Vereinfachung in den Ortsraum und behält Terme bis einschließlich zur zweiten Ordnung in  $\mathbf{k}$ , so erhält man als Ergebnis

$$\Psi(\mathbf{r}) = F_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{n}\mathbf{0}}(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

und die Funktion  $F_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  genügt der effektiven Schrödingergleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m} \right)_{ij} \nabla_i \nabla_j + U(\mathbf{r}) \right\} F_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = E \cdot F_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

Das heißt, die elektronische Wellenfunktion lässt sich als Produkt schreiben aus der Blochfunktion am Bandminimum und einer Lösung der Effektivmassen-Schrödingergleichung. Der Tensor der inversen Masse ist durch die Bandkrümmungen bestimmt.

Neben der Effektivmassen-Schrödingergleichung liefert die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie auch Formeln für die effektiven Massen der Ladungsträger und für ihre g-Faktoren, die je nach der Kristallsymmetrie unterschiedlich kompliziert sind. Die Formel für den Leitungselektronen-g-Faktor von Zinkoxid ist in Kapitel 6.3 angegeben.

### 4.1.2 Physikalische Grundlagen der Austauschwechselwirkung

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Spinsystemen führt zu einer Austauschwechselwirkung, die wie in Atomen und Molekülen eigentlich von der Symmetrie der Ortswellenfunktionen abhängt. In einem System von zwei Elektronen mit vernachlässigbarer Spin-Bahn-Wechselwirkung muss die Ortswellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein:

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|12\rangle + |21\rangle) \\ \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|12\rangle - |21\rangle)\end{aligned}\quad (4.7)$$

Hier wurden die Überlappintegrale der Wellenfunktionen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  gleich Null gesetzt. Wie man leicht ausrechnet, beträgt der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand

$$E_S - E_T = 2 \left\langle 12 \left| \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right| 21 \right\rangle \quad (4.8)$$

Da der Gesamtspin  $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  über die Symmetrie der Wellenfunktion also die Energieeigenwerte vollständig festlegt, kann man das System über einen reinen Spinoperator beschreiben, ähnlich wie beim Kristallfeld. Man könnte dazu die Eigenwerte des Gesamtspins benutzen; da dieser jedoch nach  $(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  konstante Anteile enthält, verwendet man dazu einfacher das Skalarprodukt  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ , das ebenfalls mit dem Hamiltonoperator vertauscht. Der Unterschied zwischen den zwei Eigenwerten dieses Operators beträgt 1, so dass man den Hamiltonoperator im Spinraum als

$$H_{\text{Spin}} = J \cdot \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{\hbar^2} \quad (4.9)$$

mit der Abkürzung

$$J := E_S - E_T \quad (4.10)$$

schreiben kann (mit einer entsprechenden Definition des Energienullpunkts).

Ist nur einer der Spins größer als  $\frac{1}{2}$ , funktioniert diese einfache Beschreibung immer noch. Lediglich die Normierung ändert sich dann auf

$$\begin{aligned}H_{\text{Spin}} &= \frac{1}{S_1 + \frac{1}{2}} J \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{\hbar^2} \\ &\left( \text{für } S_1 \geq \frac{1}{2} \text{ und } S_2 = \frac{1}{2} \right)\end{aligned}\quad (4.11)$$

Dieser Fall tritt bei der Kopplung zwischen den lokalisierten Manganspins und den Leitungselektronen in Zinkoxid auf. Sind beide Spins größer als  $\frac{1}{2}$ , kann man die gegenseitige Lage der (nun mehr als zwei) Energieniveaus im Allgemeinen nicht mehr mit

nur einer Austauschkonstanten beschreiben. Da Spins  $S > \frac{1}{2}$  immer aus einer Kopplung mehrerer Elektronen resultieren, muss man auf die Matrixelemente der Coulombwechselwirkung zwischen antisymmetrisierten  $N$ -Teilchen-Zuständen zurückgreifen, so dass man in diesem allgemeinen Fall für jedes Paar  $\{i,j\}$  von Elektronen eine separate Austauschkonstante  $J_{ij}$  erhält. Die Kopplung der Manganspins untereinander müsste also strenggenommen durch einen komplizierteren Hamiltonoperator beschrieben werden. Da sie jedoch sehr schwach ist, reicht auch hier die oben angegebene einfache Form aus [Molin 1980].

In diesem Abschnitt wurde der Begriff der Austauschwechselwirkung im Prinzip für eine Molekülbindung aus zwei schwach überlappenden Atomorbitalen dargestellt. Innerhalb von Atomen sind die Verhältnisse komplizierter, da die Wellenfunktionen stark überlappen. Die Austauschwechselwirkung wird dadurch bekanntermaßen sehr stark und bildet die Grundlage für die Hund'sche Regel der maximalen Spinmultiplizität. Ihre genaue Größe kann nur durch aufwendige Atomstrukturrechnungen bestimmt werden.

### 4.1.3 Austausch zwischen Leitungselektronen und paramagnetischen Fremdionen in Halbleitern

Zwischen den Leitungselektronen und paramagnetischen Fremdionen in semimagnetischen Halbleitern besteht eine elektrostatische Austauschwechselwirkung, die sich wie im vorhergehenden Abschnitt berechnen lässt. Über das Leitungselektronensystem wird so aber indirekt auch eine Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Ionen vermittelt. Sind keine Leitungselektronen im Halbleiter, gibt es immer noch Austauschmechanismen, die allerdings eine geringere Reichweite besitzen. Um nachher diskutieren zu können, welche Beiträge in den mangandotierten Zinkoxidschichten zu berücksichtigen sind, werden zunächst zwei gängige Theorien vorgestellt und Formeln für ihre Abstandsabhängigkeit angegeben (unter Vernachlässigung der normalerweise schwachen Winkelabhängigkeit). Die Idee einer solchen Wechselwirkung wurde zuerst von Zener formuliert, der das "s-d-Modell" begründete ([Zener 1951 - 1], [Zener 1951 - 2] und [Zener 1951 - 3]). Seine Ideen waren aber noch unvollständig und wurden später präzisiert, daher sollen sie hier zu Gunsten der genaueren Rechnungen übergangen werden.

Um die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen und den lokalisierten Spins berechnen zu können, muss man die Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen kennen. Für Elektronen im Leitungsband sind dies Blochfunktionen  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\chi_{LE} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\chi_{LE}$ , wobei mit  $\chi$  Zweierspinoren bezeichnet werden. Bei den paramagnetischen Ionen ist die Situation nicht so einfach. Für f-Elektronen ist die atomare Näherung ausreichend, d. h. die f-Elektronen befinden sich in Einelektronenzuständen  $\phi_{lm}(\mathbf{r})\chi = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)\chi$ . d-Elektronen sind viel weiter vom Kern entfernt. Dadurch wird das Problem hier komplizierter und besonders von der Kristallumgebung

abhängig, denn das effektive Eielektronenpotential weicht stärker vom atomaren Wert ab. Vor allem treten auch Hybridisierungen der d-Orbitale mit anderen Orbitalen auf. Da die genaue Berechnung in dieser Arbeit nicht von Interesse ist, soll nur kurz eine einfach zu überschauende Rechnung für f-Elektronen erwähnt werden [Liu 1961]. Zunächst wird ein Leitungselektron in Wechselwirkung mit einem einzelnen Ion betrachtet. Unter der Annahme, dass eine genau halb gefüllte f-Elektronenschale mit 7 Elektronen vorliegt ( $L=0$ ), gibt es nach den hundschen Regeln für die Wellenfunktion im Grundzustand nur die eine Möglichkeit

$$\begin{aligned} \Psi_{SM}(1, 2, \dots, 7) = & \quad (4.12) \\ \psi_{00}(1, 2, \dots, 7) \cdot \chi_{SM}(1, 2, \dots, 7) = & \\ \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\text{sgn}\mathcal{P}} \phi_{3-3}(\mathcal{P}(1)) \cdot \phi_{3-2}(\mathcal{P}(2)) \cdot \dots \cdot \phi_{3+3}(\mathcal{P}(7)) \cdot \chi_{SM}(1, 2, \dots, 7), & \end{aligned}$$

also eine in den Elektronenkoordinaten antisymmetrische Linearkombination der f-Wellenfunktionen, multipliziert mit einer vollständig symmetrischen Spinwellenfunktion  $\chi_{SM}$ . Die Gesamtwellenfunktion lautet

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, 8) = & \\ \frac{1}{\sqrt{8}} \left[ \Psi_{SM}(1, 2, \dots, 7) \Psi_{\mathbf{k}}(8) \right. & \\ \left. - \sum_{i=1}^7 \Psi_{SM}(1, \dots, i-1, 8, i+1, \dots, 7) \Psi_{\mathbf{k}}(i) \right] & \quad (4.13) \end{aligned}$$

Die Matrixelemente der Coulombwechselwirkung  $\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  zwischen zwei beliebigen Zuständen  $\Psi_{SM}\Psi_{\mathbf{k}}$  und  $\Psi_{SM'}\Psi_{\mathbf{k}'}$  enthalten nun unter anderen Termen die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen und den lokalisierten Spinnmomenten:

$$\begin{aligned} M_{\text{ex}} = & \\ - \sum_{i=1}^7 \left[ \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_8 \psi_{00}^*(1, \dots, i, \dots, 7) \phi_{\mathbf{k}'}^*(8) \cdot \right. & \\ \left. \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_8|} \cdot \psi_{00}(1, \dots, 8, \dots, 7) \phi_{\mathbf{k}}(i) \right] \cdot & \\ \chi_{SM'}^*(1, \dots, i, \dots, 7) \chi'^*(8) \chi(i) \chi_{SM}(1, \dots, 8, \dots, 7) & \quad (4.14) \end{aligned}$$

Der Spinanteil in der letzten Zeile entspricht  $\langle \chi_{SM'} \chi' | \frac{1}{2} + 2 \mathbf{s}_{LE} \cdot \mathbf{S}(i) / \hbar^2 | \chi_{SM} \chi \rangle$  mit dem Leitungselektronenspin  $\mathbf{s}_{LE}$  und dem Spin  $\mathbf{S}(i)$  eines Elektrons in der Schale des paramagnetischen Ions. Nach einer entsprechenden Verschiebung des Energienullpunkts kann man also für den Spin-Hamiltonoperator den Ausdruck

$$H_{\text{ex}} = -2J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\mathbf{s}_{LE} \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2} \quad (4.15)$$

schreiben mit der Abkürzung  $J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  für das Ortsintegral in der eckigen Klammer von Gleichung 4.14.  $\mathbf{S}$  bezeichnet den Gesamtspin des paramagnetischen Ions.

Die Wechselwirkung mit mehreren Ionen bedeutet nur eine unwesentliche Modifikation [Kasuya 1956]. Das Integral  $J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  ändert sich bei einer Translation um einen Gittervektor  $\mathbf{R}_n$  um den Faktor  $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_n}$ , also wird Gleichung 4.15 zu

$$H_{\text{ex}} = - \sum_n J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_n} 2 \frac{\mathbf{S}_{\text{LE}} \cdot \mathbf{S}_n}{\hbar^2} \quad (4.16)$$

Die Existenz einer solchen Wechselwirkung auch für d-Elektronen liegt auf der Hand. Es wird angenommen, dass sie ebenfalls auf die Form 4.16 gebracht werden kann.

Die wohl bekannteste der indirekt vermittelten Austauschwechselwirkungen zwischen paramagnetischen Ionen ist die **RKKY-Wechselwirkung**, benannt nach Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida (für die Originalliteratur siehe [Ruderman 1954], [Kasuya 1956] und [Yosida 1957]). Das betrachtete System ist in Abbildung 4.1 skizziert; wichtig ist die Existenz eines entarteten Elektronensystems, sei es ein Metall oder ein metallisch dotierter Halbleiter. Die Theorie von Ruderman und Kittel ist ursprünglich für die Wechselwirkung von Kernspins in Metallen formuliert, gilt aber auch für Elektronenspins, wie Yosida gezeigt hat: Ausgehend von der Austauschwechselwirkung 4.16 liefert die Störungstheorie 2. Ordnung sofort den Energiebeitrag  $H^{(2)} = \sum_{mn} \tilde{H}_{mn} = \sum_{mn} H_{mn} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) / \hbar^2$  mit<sup>2</sup>

$$\tilde{H}_{mn} = \frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{\mathbf{k}=0}^{\mathbf{k}_F} d^3\mathbf{k} \int_{\mathbf{k}'=0}^{\infty} d^3\mathbf{k}' |J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \frac{e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_{mn}}}{k^2 - k'^2} \cdot \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} 4 \left\langle \sigma \left| \frac{\mathbf{S}_{\text{LE}} \cdot \mathbf{S}_m}{\hbar^2} \right| \sigma' \right\rangle \left\langle \sigma' \left| \frac{\mathbf{S}_{\text{LE}} \cdot \mathbf{S}_n}{\hbar^2} \right| \sigma \right\rangle \quad (4.17)$$

Hier muss  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$  für die Terme mit gleichen Spinquantenzahlen  $\sigma, \sigma'$  ausgeschlossen werden.  $\mathbf{k}_F$  ist die Fermienergie und  $\mathbf{R}_{mn} := \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$ . Die Summation über die Spinquantenzahlen in der letzten Zeile ergibt einfach  $2(\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) / \hbar^2$ . Nimmt man das Austauschintegral  $J$  als konstant an, um eine Vorstellung von der Abstandsabhängigkeit zu bekommen, kann man die Integrale über die  $\mathbf{k}$ -Vektoren mit Hilfe des Residuensatzes ausführen und man erhält schließlich

$$H_{mn} = (3n_e)^2 \frac{2\pi}{E_F} J^2 \sum_{mn} \frac{(2k_F R_{mn}) \cos(2k_F R_{mn}) - \sin(2k_F R_{mn})}{(2k_F R_{mn})^4} \quad (4.18)$$

$n_e$  ist hier die Anzahldichte der Elektronen. Charakteristisch für die Wechselwirkung ist die Abstandsabhängigkeit  $\sim R_{mn}^{-3}$  für große  $R_{mn}$  und das Auftreten von Oszillationen (Friedel-Oszillationen).

<sup>2</sup>An dieser Stelle werden die Faktoren  $V$  (Systemvolumen), die eigentlich in den  $\mathbf{k}$ -Integrationen auftreten, mit den Normierungsfaktoren  $1/\sqrt{V}$  weggekürzt, die über die Wellenfunktionen  $\Psi_{\mathbf{k}}$  in den  $J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  vorkommen. Erst dadurch werden die  $J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  endlich und besitzen jetzt die Einheit  $J \cdot \text{m}^3$ .

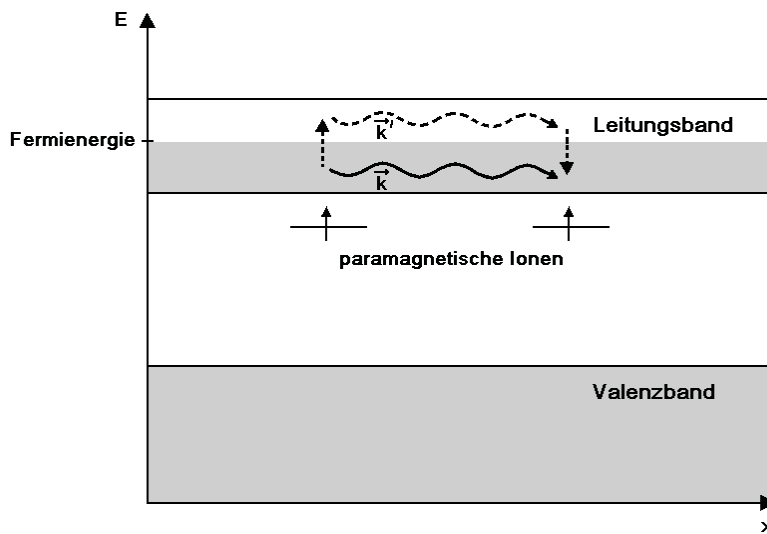


Abbildung 4.1: RKKY-Wechselwirkung

Liegt ein Halbleiter vor, der nicht entartet oder undotiert ist, so fällt die RKKY-Wechselwirkung als Austauschmechanismus weg. In diesem Fall ist allerdings immer noch die **Bloembergen-Rowland-Wechselwirkung** vorhanden (Abbildung 4.2), die zu einer Kopplung der lokalisierten Spins führt, siehe dazu [Bloembergen 1955] und [Liu 1980].

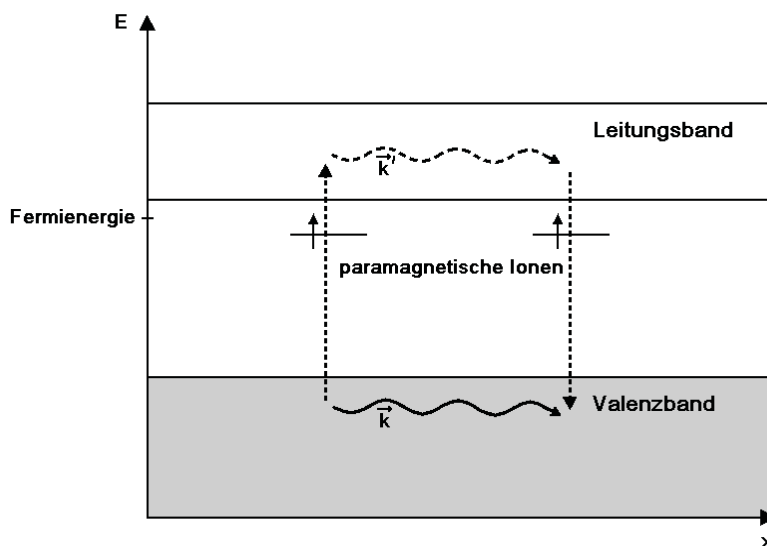


Abbildung 4.2: Bloembergen-Rowland-Wechselwirkung



Bloembergen und Rowland selbst behandeln die Kopplung zweier Kernspins, während Liu dieselbe Rechnung für Elektronenspins durchführt. In beiden Fällen ist die Ausgangssituation die folgende: Zwei Spins  $m$  und  $n$  sitzen in einer Entfernung  $R_{mn}$  voneinander in einem Festkörper. Es gibt außerdem ein volles elektronisches Band (Valenzband) und ein vollständig leeres Band (Leitungsband). Dann ergibt sich in Störungstheorie 2. Ordnung ein Energiebeitrag der Form  $H_{mn} (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n) / \hbar^2$  mit den Koeffizienten

$$H_{mn} = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2}{E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}')} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{mn}} \quad (4.19)$$

$E_c$  bzw.  $E_v$  ist der Leitungs- bzw. Valenzbandverlauf. Das unbesetzte Leitungsband geht über die Zwischenzustände der störungstheoretischen Rechnung in die Energie ein, die Valenzelektronen werden also virtuell ins Leitungsband angeregt und vermitteln die betrachtete Wechselwirkung analog zum RKKY-Mechanismus. Nimmt man wie üblich parabolische Bandverläufe  $E_c = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_c$  bzw.  $E_v = -\hbar^2 k^2 / 2m_v$  an und vernachlässigt die Abhängigkeit des Austauschintegrals von den Wellenvektoren, ergibt die Integration den Ausdruck<sup>2</sup>

$$H_{mn} = - \frac{J^2}{8\pi^3 R_{mn}^2} \left[ \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{E_g}}{R_{mn}} K_1(k_0 R_{mn}) - \frac{4\mu E_g \sqrt{m_c m_v}}{\hbar^4} K'_1(k_0 R_{mn}) \right] \quad (4.20)$$

$\mu$  bezeichnet hier die reduzierte Masse  $m_v m_c / (m_v + m_c)$ ,  $K_1$  eine modifizierte Besselfunktion erster Ordnung und es ist

$$k_0 := \sqrt{\frac{2(m_c + m_v) E_g}{\hbar^2}} \quad (4.21)$$

Wichtig an diesem Ausdruck ist die Näherung für große Entfernungen  $R_{mn}$ :

$$H_{mn} \longrightarrow - \frac{\mu J^2 E_g}{2\pi^3 \hbar^4 R_{mn}^2} \left( \frac{\pi m_c m_v}{2k_0 R_{mn}} \right)^{1/2} e^{-k_0 R_{mn}} \quad \text{für } k_0 R_{mn} \gg 1 \quad (4.22)$$

Das heißt, die Existenz der Bandlücke  $E_g$  führt zu einer exponentiellen Abnahme der Wechselwirkung im Unterschied zum RKKY-Typ. Außerdem sind keine Friedel-Oszillationen zu beobachten, also behält die Wechselwirkung für alle Entfernungen dasselbe Vorzeichen, sofern das Austauschintegral  $J(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  auch wirklich als näherungsweise konstant angenommen werden kann und nicht selbst das Vorzeichen wechselt. Im realen Fall ist das Valenzband allerdings entartet, was zu komplizierterem Verhalten führen kann, jedoch nichts am exponentiellen Abfall ändert.

Es existiert auch eine Austauschkopplung, die über die virtuelle Anregung der  $d$ -Elektronen selbst funktioniert [Schwieger 2002]. Sie ist allerdings vierter Ordnung in der Austauschkopplung. Da ebenfalls eine Energielücke überwunden werden muss, kommt es zu einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit analog zu 4.22.

## 4.2 Eigenschaften der ESR-Spektren

### 4.2.1 Dipolverbreiterung nach Van Vleck

Stellt man sich die lokalisierten d-Elektronen der paramagnetischen Fremdatome in semimagnetischen Halbleitern als klassische magnetische Dipole vor, so ergibt sich folgendes Bild:

Jeder Dipol wechselwirkt mit einem lokalen magnetischen Feld, das sich zusammensetzt aus dem von außen angelegten Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  und dem Feld der anderen Dipole. Letzteres variiert zeitlich, da sich die Orientierung der benachbarten Dipole ändert; vor allem aber ist die lokale Umgebung eines jeden Dipols verschieden, da die Fremdatome statistisch auf die besetzbaren Gitterplätze verteilt sind. Bei etwa 4 Kelvin sind die Dipole im X-Band (9 GHz) nur gering polarisiert, d. h. alle Einstellrichtungen zum äußeren Feld sind ähnlich wahrscheinlich. Die Verteilung der lokalen Magnetfelder führt dazu, dass die Larmorfrequenz jedes einzelnen Dipols etwas verschieden ist von denen der anderen Dipole, so dass das Spektrum durch die Dipolwechselwirkung verbreitert wird.

Um einen Ausdruck für den Wert der Dipolverbreiterung zu erhalten, genügt die klassische Näherung nicht. Der Grund dafür wird bei der quantenmechanischen Rechnung deutlich [Van Vleck 1948], die zunächst für Spins ohne Feinstruktur und ohne Hyperfeinstruktur erläutert werden soll. Sie gilt im Grenzfall hoher Temperaturen, der in den vorliegenden Messungen noch erfüllt ist. Der Hamiltonoperator des Problems lautet

$$\hat{H} = g\mu_B B_0 \sum_j \frac{S_{zj}}{\hbar} + \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2}{4\pi \hbar^2} \sum_{k>j} [r_{jk}^{-3} (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k) - 3r_{jk}^{-5} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{S}_j) (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{S}_k)] \quad (4.23)$$

Wie immer zeigt das magnetische Feld in z-Richtung. Die zugehörige Schrödingergleichung ist nicht exakt lösbar, da es sich um ein kompliziertes Vielteilchenproblem handelt. Man kann jedoch die Momente der ESR-Linien berechnen, also die Erwartungswerte  $(\omega - \omega_0)^n$ . Dazu verwirft man zunächst alle Terme der Dipolwechselwirkung, die nur Matrixelemente zwischen Zuständen mit unterschiedlicher magnetischer Gesamtquantenzahl besitzen. Das sind Terme der Form  $S_+S_+$ ,  $S_zS_+$ ,  $S_zS_-$  oder  $S_-S_-$ ; sie führen bei nicht zu kleinen Werten von  $\mathbf{B}_0$  zu Satelliten der Hauptlinie und dürfen deswegen nicht in die Rechnung mit einbezogen werden, die ja nur die Momente der Hauptlinie selbst ergeben soll. Der relevante Teil des Hamiltonoperators lautet dann im mit  $\mathbf{B}_1$  mitrotierenden Koordinatensystem

$$\begin{aligned} \hat{H} &= (\omega_0 - \omega) \sum_j S_{zj} + \sum_{k>j} A_{jk} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k / \hbar^2 + \sum_{k>j} B_{jk} S_{zj} S_{zk} / \hbar^2 \\ \text{mit } A_{jk} &:= \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2}{4\pi r_{jk}^3} \left( \frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right) \\ \text{und } B_{jk} &:= -3 \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2}{4\pi r_{jk}^3} \left( \frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Hierin bezeichnet  $\gamma_{jk}$  den Richtungskosinus von  $\mathbf{r}_{jk}$  mit der z-Achse und es ist  $\omega_0 := g\mu_B B_0/\hbar$ . Im mitrotierenden Koordinatensystem liegt das  $\mathbf{B}_1$ -Feld entlang der x-Achse, die Übergangsamplituden zwischen den Eigenzuständen von H sind daher proportional zu den Matrixelementen von  $S_x$ . Also lautet der Ausdruck für das zweite Moment der Linie bezüglich ihrer Mitte

$$\langle(\omega - \omega_0)^2\rangle = \frac{\sum_{n,n'} \omega_{n,n'}^2 |(S_x)_{n,n'}|^2}{\sum_{n,n'} |(S_x)_{n,n'}|^2} = -\frac{\text{Tr} [H, S_x]^2}{\hbar^2 \text{Tr} (S_x)^2} \quad (4.25)$$

Der letzte Ausdruck enthält nur noch Spuren von Operatoren und kann daher leicht ausgewertet werden. Das Ergebnis lautet

$$\hbar^2 \langle(\omega - \omega_0)^2\rangle = \frac{S(S+1)}{3} \frac{1}{N} \sum_{k \neq j} B_{jk}^2 \quad (4.26)$$

mit der Anzahl N der Fremdatome. Das zweite Moment der Linien hängt also nicht von den  $A_{jk}$  ab.

Auf ähnliche Weise kann das vierte Moment bezüglich der Linienmitte berechnet werden:

$$\begin{aligned} \hbar^4 \langle(\omega - \omega_0)^4\rangle &= \\ &\frac{1}{N} \sum_{j,k,l \neq j} \left[ 3B_{jk}^2 B_{jl}^2 + 2A_{jk}^2 (B_{jl} - B_{kl})^2 + 2A_{jk} A_{kl} (B_{jl} - B_{jk})(B_{jl} - B_{kl}) \right. \\ &\quad \left. + 2A_{jk} B_{jk} (B_{jl} - B_{kl})^2 \right] \cdot \left( \frac{1}{3} S(S+1) \right)^2 \\ &\frac{2}{N} \sum_{k>j} \left\{ B_{jk}^4 \cdot \frac{1}{5} \left[ S^2(S+1)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \right. \\ &\quad \left. + 2B_{jk}^3 A_{jk} \cdot \frac{1}{5} \left[ \frac{2}{3} S^2(S+1)^2 - \frac{1}{2} S(S+1) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} B_{jk}^2 A_{jk}^2 \left[ \frac{4}{5} S^2(S+1)^2 - \frac{3}{5} S(S+1) \right] \right\} \quad (4.27) \end{aligned}$$

### 4.2.2 Linienbreite in stark verdünnten semimagnetischen Halbleitern

Die im vorherigen Abschnitt dargestellte Van Vleck-Theorie erlaubt es nur, einzelne Momente von Spektrallinien zu berechnen. Über die Linienform selbst macht sie keinerlei Aussage, was ihre praktische Bedeutung einschränkt.

Für stark verdünnte Systeme wie semimagnetische Halbleiter kann man die Linienform jedoch auf einem anderen Weg bestimmen, so dass deren Parameter mit Hilfe

der Van-Vleck-Theorie berechnet werden können. Die zugehörige "statistische Theorie" der ESR-Linienbreite [Abragam 1961] geht von der Näherung aus, dass in genügend verdünnten magnetischen Substanzen immer nur Paare von Spins eine Rolle spielen, d. h. wenn man das lokale Feld am Spin  $j$  berechnet, berücksichtigt man Wechselwirkungen zwischen den Spins  $j$  und  $k$ ,  $j$  und  $l$  etc., nicht aber zwischen  $k$  und  $l$ . Lässt man für die Spins alle Positionen im Raum zu, also nicht nur Gitterplätze, reduziert sich die Rechnung auf die trickreiche Auswertung eines Integrals. Als Ergebnis erhält man eine Lorentzkurve der Breite

$$\delta = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{2\pi^2}{3\sqrt{3}} \gamma^2 \hbar c \quad (4.28)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  und der Konzentration  $c$  der paramagnetischen Fremdionen. Die geraden Momente einer Lorentzlinie divergieren, doch wurde in der Rechnung die unphysikalische Annahme gemacht, die Spins könnten sich beliebig nahe kommen. Berücksichtigt man eine minimale Entfernung, so ergibt sich eine abgeschnittene Lorentzlinie, die in der Nähe der Resonanzfrequenz unverändert ist, aber für weit davon abweichende Frequenzen wesentlich stärker abfällt. Unter der Annahme, dass man in diesen Bereichen die Linie nicht mehr vom Rauschen unterscheiden kann, lassen sich die experimentellen Ergebnisse weiterhin mit einer Lorentzlinie anpassen. Das zweite und das vierte Moment einer Lorentzkurve der Breite  $\delta$ , die bei  $|\omega - \omega_0| \geq \alpha$  Null gesetzt wird ( $\alpha \gg \delta$ ), lauten

$$\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{2\alpha\delta}{\pi} \quad (4.29)$$

$$\langle (\omega - \omega_0)^4 \rangle = \frac{2\alpha^3\delta}{3\pi} \quad (4.30)$$

Die Linienbreite  $\delta$  der im Experiment gemessenen Lorentzlinie steht also in dem folgenden, vom Parameter  $\alpha$  unabhängigen Zusammenhang mit den aus der Van Vleck-Theorie bekannten Momenten:

$$\delta = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{\langle (\omega - \omega_0)^4 \rangle^{\frac{1}{2}}} \quad (4.31)$$

Die Beschreibung semimagnetischer Halbleiter ist jedoch nur vollständig, wenn auch ein quantenmechanischer Austausch zwischen den magnetischen Momenten berücksichtigt wird. Dieser ist schon von Van Vleck [Van Vleck 1948] selbst einbezogen worden. Die Änderung erschöpft sich darin, dass zusätzliche Austauschsterme der Form

$$\sum_{k>j} \tilde{A}_{jk} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k \quad (4.32)$$

im Hamiltonoperator (4.23) die Definition der Koeffizienten  $A_{jk}$  (4.24) ändern in den Ausdruck

$$A_{jk} := \tilde{A}_{jk} + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{jk}^3} \left( \frac{3}{2} \gamma_{jk}^2 - \frac{1}{2} \right) \quad (4.33)$$

Die Koeffizienten  $A_{jk}$  kommen im zweiten Moment 4.26 nicht vor, wohl aber im vierten Moment 4.27. Tritt eine Austauschwechselwirkung auf, so wird das vierte Moment größer. Bei gleichbleibendem zweitem Moment bedeutet dies, dass sich die Linienform ändern muss: Die Intensität fällt in der Nähe der Linienmitte schneller ab, dafür nimmt sie in Bereichen geringer Absorption fern von der Linienmitte zu. Es erscheint so, als wäre die Linie schmaler. Schematisch ergibt sich folgendes Bild:

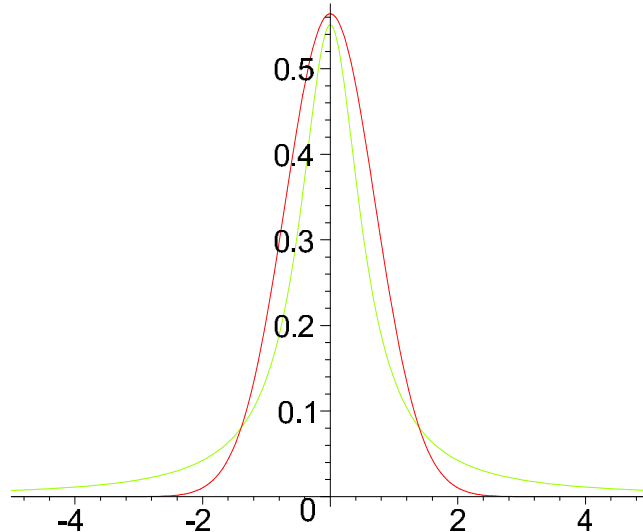


Abbildung 4.3: *Linienverschmälerung durch Austausch, schematisch (rot: ohne Austausch; grün: mit Austausch)*

Man beobachtet für austauschverschmälerte Systeme Linien mit Lorentzform, die sonst beispielsweise auf Grund der Dipolverbreiterung gaußförmig wären.

Bei den untersuchten niedrigen Konzentrationen an magnetischen Momenten ergibt sich weiterhin eine Vereinfachung in Gleichung 4.27. Die Indizes laufen über alle Gitterplätze, an denen sich paramagnetische Ionen befinden. Zur praktischen Auswertung hält man beispielsweise den Index  $j$  fest, summiert über alle in Frage kommenden Gitterplätze (hier Zn-Plätze) und multipliziert das Ergebnis mit dem Anteil  $f$ , den die paramagnetischen Ionen von diesen Gitterplätzen besetzen. Dadurch wird die Exaktheit des Ergebnisses nicht eingeschränkt, sofern man eine makroskopische Anzahl von Spins in der Probe hat. Es fällt auf, dass Formel 4.27 bei dieser Vorgehensweise in zwei Teile zerfällt: Die Dreifachsumme ist proportional zu  $f^2$ , während die Doppelsumme nur proportional zu  $f$  ist. Für geringe Konzentrationen  $f$  bleibt also nur die Doppelsumme übrig, was die Rechnung erheblich übersichtlicher macht.

Zur Anwendung der Formeln auf die vorliegenden Messergebnisse ist eine weitere Modifikation notwendig. Bei der Berechnung der Momente kamen Terme der Form  $S_{j+}S_{k-}$  vor, die entweder von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder der Austauschwech-

selwirkung herrührten. Zunächst soll nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Interesse sein. Besitzen die paramagnetischen Ionen nun eine Hyperfeinstruktur, was bisher ausgeschlossen wurde, so können zwei Fälle eintreten. In Fall A ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mindestens von der Größenordnung der Hyperfeinaufspaltung, in Fall B viel kleiner als diese. Da die Relaxationszeiten der Kernspins im Bereich von Millisekunden liegen, was im Vergleich zu den elektronischen Relaxationszeiten sehr lange ist, kann man sich die Kernspinorientierung als statisch denken. Die Terme  $S_{j+}S_{k-}$  stehen für einen Flip-Flop-Prozess, denn sie besitzen beispielsweise für ein System aus zwei Spins Matrixelemente zwischen den Zuständen  $|\uparrow\downarrow\rangle$  und  $|\downarrow\uparrow\rangle$ . Für zwei benachbarte Ionen mit unterschiedlichen Orientierungen des Kernspins liegen die zugehörigen Energieniveaus aber in Fall B weiter auseinander als die Linienbreite einer einzelnen Hyperfeinlinie, die man berechnen möchte. Mit demselben Argument wie oben, als die Koppelsterme zu den Satellitenlinien ausgeschlossen wurden, muss man daher die Flip-Flop-Terme in Fall B (der auch in der vorliegenden Arbeit auftrat) ausschließen. Die Energiedifferenz, welche durch unterschiedliche Orientierungen der Kernspins hervorgerufen wird, kann in diesem Fall nicht durch eine Änderung der Dipol-Dipol-Energie kompensiert werden. Als weitere Komplikation kommt eine Feinstrukturaufspaltung hinzu, die zu noch mehr unterschiedlichen Übergangsenergien führt, so dass noch mehr Flip-Flop-Terme wegfallen. Bei den vorliegenden Proben wurden 30 verschiedene Spektrallinien aufgelöst, die um ein Mehrfaches der Linienbreite voneinander entfernt waren. Unter diesen Voraussetzungen erscheint es gerechtfertigt, zumindest für die Berechnung der Linienbreite die restlichen Flip-Flop-Terme zu vernachlässigen. Die Rechnung wurde für den analogen Fall zweier unterschiedlicher g-Faktoren bereits von Van Vleck durchgeführt (siehe Formeln (28) und (29) in [Van Vleck 1948]). Sie ergibt die folgenden Ausdrücke für das zweite und den bei geringen Konzentrationen relevanten Anteil des vierten Moments (j ist fest):

$$\hbar^2 \langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{S(S+1)}{3} f \cdot \sum_k C_{jk}^2 \quad (4.34)$$

$$\hbar^4 \langle (\omega - \omega_0)^4 \rangle = \left[ \frac{S(S+1)}{3} \right]^2 f \cdot \frac{1}{5} \left( 9 - \frac{3}{S(S+1)} \right) \sum_k C_{jk}^4 \quad (4.35)$$

mit den Koeffizienten

$$C_{jk} := \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{jk}^3} \cdot (1 - 3\gamma_{jk}^2) \quad (4.36)$$

Setzt man die Beziehungen 4.34 bis 4.36 in Gleichung 4.31 ein, erhält man schließlich für die zu erwartende Linienbreite eines Spinsystems mit genügend vielen, aufgelösten Feinstruktur- und Hyperfeinstrukturkomponenten folgende Formel:

$$\delta = \frac{\mu_0 \hbar \gamma^2 \pi}{4\pi} \sqrt{\frac{5S(S+1)}{1 - 1/[3S(S+1)]}} \text{ f} \cdot \left[ \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1 - 3\gamma_{\mathbf{jk}}^2}{r_{\mathbf{jk}}^3} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \left[ \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{1 - 3\gamma_{\mathbf{jk}}^2}{r_{\mathbf{jk}}^3} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.37)$$

Die Linienbreite in Tesla erhält man nach Division durch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$ . Sie ist etwa um den Faktor  $\frac{2}{3}$  schmaler, als sich ohne Hyperfeinstruktur ergeben hätte, da die Verkleinerung des zweiten Moments den entscheidenden Effekt ausmacht. Der Fall starker Austauschkopplung  $\tilde{A}_{\mathbf{jk}}$  wird in Paragraph 5.8.2 angesprochen. Er trat aber bei den untersuchten Proben nicht auf und soll daher nicht ausführlich beschrieben werden.

# Kapitel 5

## X-Band-Messungen: Mangan in Zinkoxidschichten

### 5.1 Aufbau der untersuchten Proben

Die Zinkoxidproben wurden in der Gruppe von Professor Waag an der Universität Ulm (Abteilung Halbleiterphysik) mit metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt. Es handelt sich um ungefähr quadratische Saphirstücke mit Seitenlängen zwischen 2 und 4 Millimetern, auf denen eine Zinkoxidschicht aufgewachsen wurde. Für die W-Band-Messungen wurden daraus Stücke mit ca. 1 mm x 1 mm Fläche gebrochen. Den prinzipiellen Schichtaufbau zeigt die folgende Abbildung 5.1:

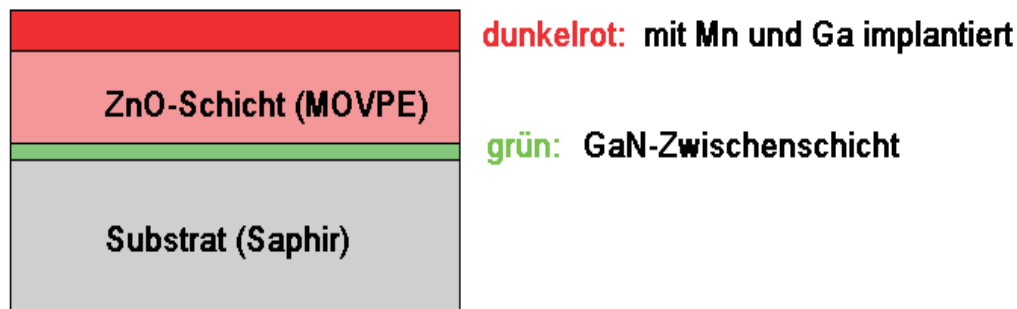


Abbildung 5.1: Schichtstruktur der untersuchten Proben

Als Substrat wurde Saphir verwendet. Dies liegt zwar in den Bedingungen der Epitaxie begründet, hat aber für die magnetische Resonanz einen besonderen Vorteil. Hier kommt es nämlich darauf an, besonders signalarme Substrate mit geringen Konzentrationen an paramagnetischen Verunreinigungen zu verwenden, da man keine Ortsauflösung erzielen kann. Die Substrate zeigten, wie weiter unten besprochen wird, als stärkstes Signal bei Raumtemperatur die Linien von dreiwertigem Chrom, die von Rubin-Standardproben gut bekannt sind. Bei tiefen Temperaturen waren die Chromlinien aber in der Regel so stark gesättigt, dass sie sich nicht störend auf das



Manganspektrum auswirkten. Auf dem Substrat wurde zunächst eine Galliumnitrid-Pufferschicht aufgewachsen, um die durch Gitterfehlpassungen verursachten Defekte möglichst gering zu halten. In der dann folgenden Zinkoxidschicht wurden Mangan- und Galliumionen in unterschiedlicher Konzentration implantiert. Die maximale zur Verfügung stehende Implantationsenergie betrug dabei 350 keV, was die Tiefe der implantierten Schicht auf ca. 200 nm begrenzte. Nach der Implantation wurden die entstandenen Schäden durch höchstens einstündiges Ausheilen bei 700-800 °C geheilt, anschließend erfolgte eine Charakterisierung über Röntgenbeugung (Rockingkurven), Photolumineszenzspektroskopie und Rasterkraftmikroskopie. Hallmessungen ergaben eine Beweglichkeit von 80 cm<sup>2</sup>/Vs bei 300 K für die Proben der Serien 2 und 3, was schon an die Werte in Einkristallen heranreicht [Wagner 1972]. In denjenigen Proben, die mit dem N<sub>2</sub>O-Precursor gewachsen worden waren, war die intrinsische Dotierung sehr gering (< 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>) trotz vernachlässigbarer Kompensation<sup>1</sup>. Es wurden die folgenden Proben untersucht:

Serie	GaN/ZnO; Precursor	Bezeichnung	Mangandotierung	Galliumdotierung
1	80 nm / 400 nm; Butanol	zn9602	1 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	
		zn9603	8 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	
2	80 nm / 2 μm; Propanol	zn6401		5 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
		zn6402	1 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	5 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
		zn6403	1 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	5 · 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
		zn6404	1 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	
3	dieselbe Schicht wie Serie 2!	zn6405	1 · 10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	
		zn6406	1 · 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	
		zn6407	1 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	
		zn6408	1 · 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	5 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
4	2 μm / 520 nm; N <sub>2</sub> O	zn2413	1 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	1 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
		zn2414	1 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	
		zn2415	1 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	1 · 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
5	2 μm / 500 nm; N <sub>2</sub> O	zn3521	1 · 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	1 · 10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
		zn3522	1 · 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	1 · 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
		zn3523	1 · 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> Mn	1 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Ga
		zn3524		5 · 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> Ga

<sup>1</sup>Die relativ hohe intrinsische n-Dotierung bei den meisten Herstellungsverfahren wird gewöhnlich auf Sauerstoff-Fehlstellen und Zink-Zwischengitteratome zurückgeführt.

Außerdem stand noch eine Kontrollprobe mit der Bezeichnung zn157 zur Verfügung, die nur aus Substrat und GaN-Schicht (80 nm) bestand und kein Mangan- oder Donatorensignal aufwies. Die zwei verwendeten Implantationsprofile sind in Abbildung 5.2 bzw. 5.3 gezeigt. Die im Voraus berechneten Profile sollten sich beim Ausheilen bei 800 Grad Celsius nicht wesentlich ändern, wenn man die Diffusionskonstanten  $D = D_0 e^{-E/kT}$  für Mangan und Gallium in Zinkoxid betrachtet. Für Mangan lauten die Parameterwerte  $D_0 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $E = 2,87 \text{ eV}$  und für Gallium  $D_0 = 70,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $E = 3,68 \text{ eV}$  [Landolt-Börnstein]. Damit würde das Gallium bei einem einstündigen Ausheizvorgang auf 800 Grad Celsius  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  weit diffundieren, das Mangan sogar nur  $7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ . Wenn die Diffusion über Versetzungen nicht überwiegt, kann man das Konzentrationsprofil also mit ausreichender Genauigkeit als bekannt voraussetzen.

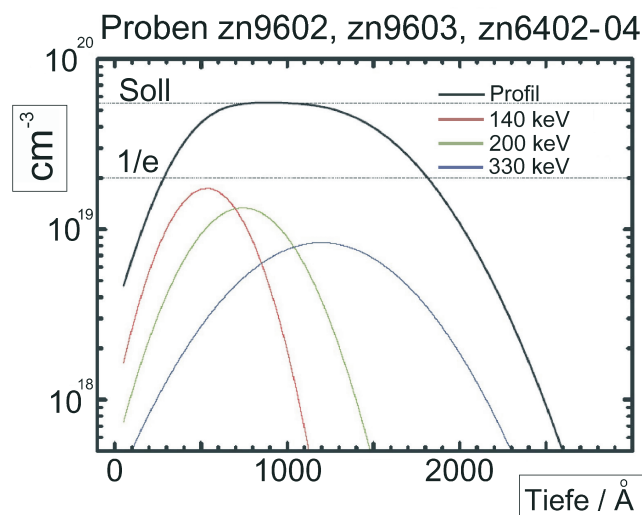
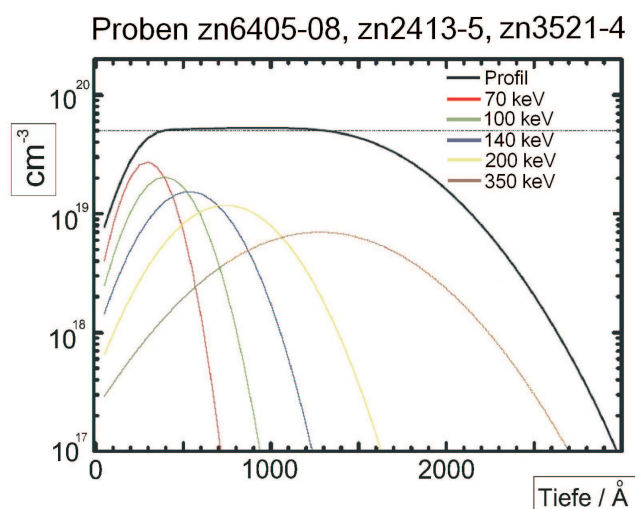


Abbildung 5.2: Implantationsprofile der Proben



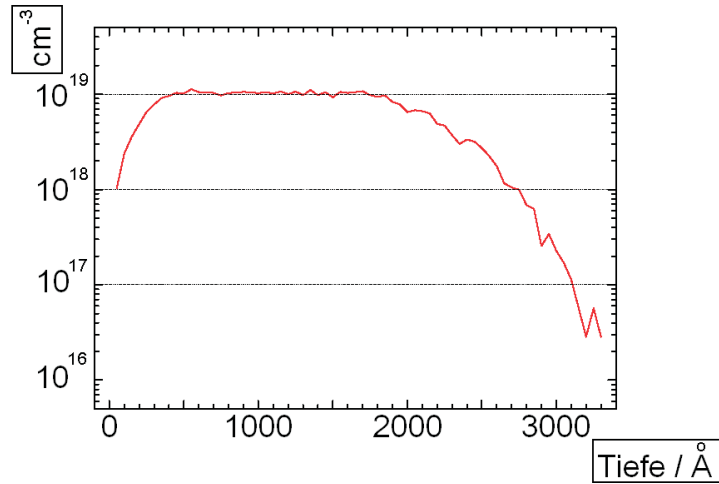


Abbildung 5.3: Gemessenes Mangan-Implantationsprofil, Serie 3 (Gruppe Prof. Waag)

## 5.2 Grundsätzliche Vorüberlegungen

Zinkoxidkristalle besitzen die Wurtzitstruktur, in der jedes Atom tetraedrisch von vier Atomen der anderen Sorte umgeben ist. Im Unterschied zum Zinkblendegitter muss man die Wurtzitstruktur jedoch dem hexagonalen Kristallsystem zuordnen; in jeder Einheitszelle befinden sich zwei Zink- und zwei Sauerstoffatome.

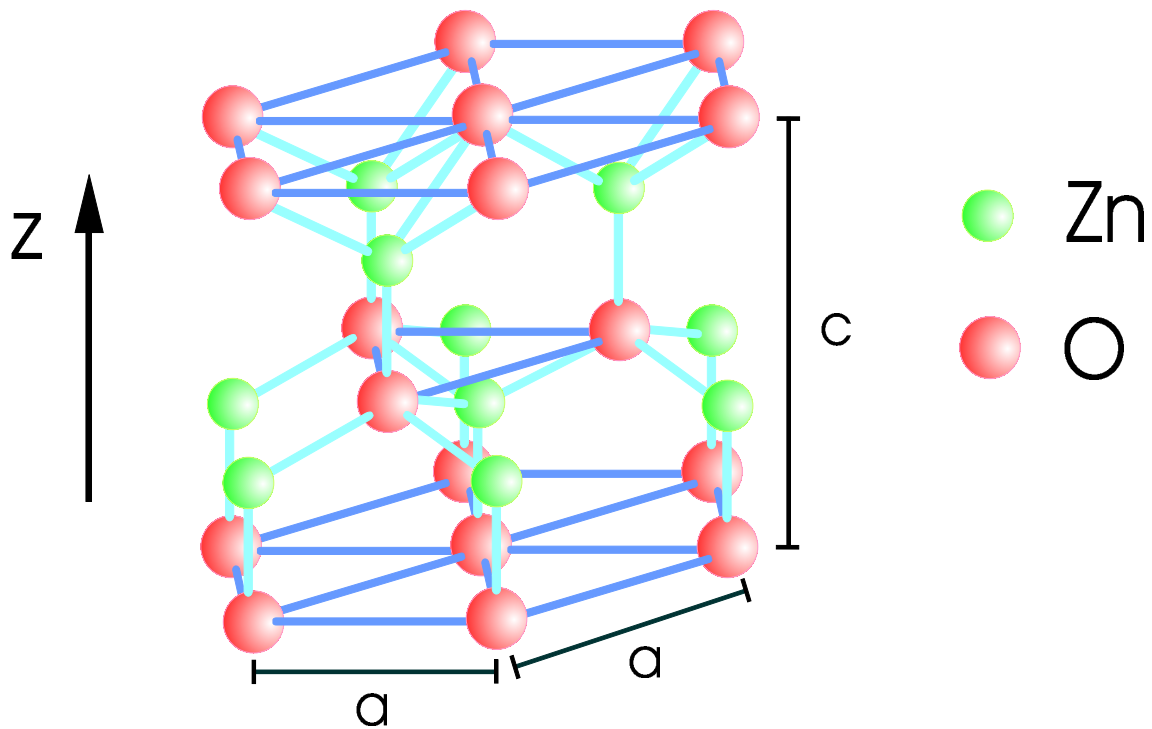


Abbildung 5.4: Wurtzitstruktur des Zinkoxid

Das Wurtzitgitter besteht also aus Doppelschichten von zweidimensionalen dichtesten Kugelpackungen in der Schichtenfolge ABAB. Die eingezeichneten Gitterkonstanten betragen bei Raumtemperatur  $a = 3,252 \text{ \AA}$  und  $c = 5,213 \text{ \AA}$ . Zinkoxid ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von  $3,44 \text{ eV}$  bei Raumtemperatur und einer effektiven Masse von  $0,28 m_0$  für die Elektronen im Leitungsband, die Dielektrizitätskonstante ist anisotrop und nimmt Werte in der Gegend von 9 an [Landolt-Börnstein]. Die Manganionen bauen sich auf Zinkplätzen ein, bisher wurde in keiner Messung eine andere Gitterposition entdeckt. Wie man aus den Werten der Gitterkonstanten entnimmt, ist die tetraedrische Umgebung jedes Ions leicht verzerrt; die Abstände zu den nächsten Nachbarn der jeweils anderen Atomsorte entlang der  $c$ -Achse sind mit  $1,9915 \text{ \AA}$  etwas länger als zu den anderen drei Nachbarn mit  $1,9760 \text{ \AA}$ . Der Hamiltonoperator [Hausmann 1968] lautet mit  $S_z$  etc. in Einheiten  $\hbar$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g\mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] \\ & + \frac{a}{6} \left[ (S_{x'}^4 + S_{y'}^4 + S_{z'}^4) - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \\ & + \frac{7}{36}F \left[ S_z^4 - \frac{95}{14}S_z^2 + \frac{81}{16} \right] \\ & + A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - g_I \mu_k \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Ohne Verzerrung wäre  $D = 0$ , wie man sich leicht anhand des elektrostatischen Modells klar macht. Hier sind in der letzten Zeile gleich Hyperfeinwechselwirkung und Kernzeeman-Energie (mit dem Kernmagneton  $\mu_k$ ) mit berücksichtigt. Die Indizes  $x'$ ,  $y'$  und  $z'$  stehen für die Hauptachsen des Feldanteils mit kubischer Symmetrie, während die  $z$ -Achse parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls gewählt ist. Es gibt in der Wurtzitstruktur zwei magnetisch nicht äquivalente (jedoch kristallographisch äquivalente) Gitterplätze, für welche die gestrichelten Koordinatenachsen in unterschiedliche Richtungen zeigen:

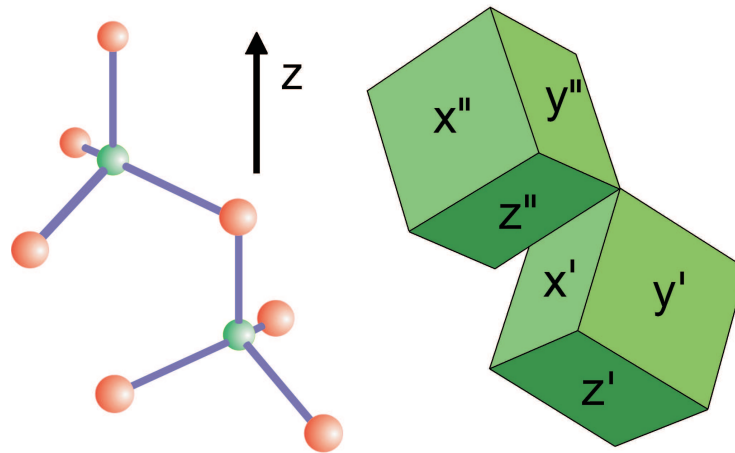


Abbildung 5.5: Die zwei Gitterplätze im Wurtzitgitter, nach [Walsh 1961]

Die beiden Tetraeder besitzen gegeneinander verdrehte Symmetrieachsen, wie im rechten Teil der Abbildung durch die Würfel angedeutet ist, zu deren Flächen die gestrichelten Koordinaten senkrecht stehen. Dies führt dazu, dass für eine allgemeine Orientierung des Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$  jeder Übergang in zwei Linien aufspaltet, nicht jedoch wenn das Feld parallel zur  $c$ -Achse des Wurtzitgitters zeigt. Wie weiter unten erläutert, wurden beinahe alle Messungen in dieser Position durchgeführt.

Das folgende Schema zeigt die zu erwartenden Beiträge des Hamiltonoperators in der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit. Eine zusätzliche konstante Energieverschiebung des gesamten Niveausystems durch das Kristallfeld spielt im ESR-Spektrum keine Rolle. Da das Kristallfeld elektrischer Natur ist, sind Zeeman-Niveaus mit betragsmäßig gleicher Quantenzahl um denselben Wert verschoben. Eingezeichnet sind weiterhin erlaubte Übergänge, d. h. solche, bei denen sich die elektronische Magnetquantenzahl  $m_s$  um  $\pm 1$  ändert und die Magnetquantenzahl  $m_I$  des Kerns gleich bleibt. Man beachte das Vorzeichen der Zeeman-Wechselwirkung ( $+g\mu_B m_s B_0$  mit  $g > 0$ ).

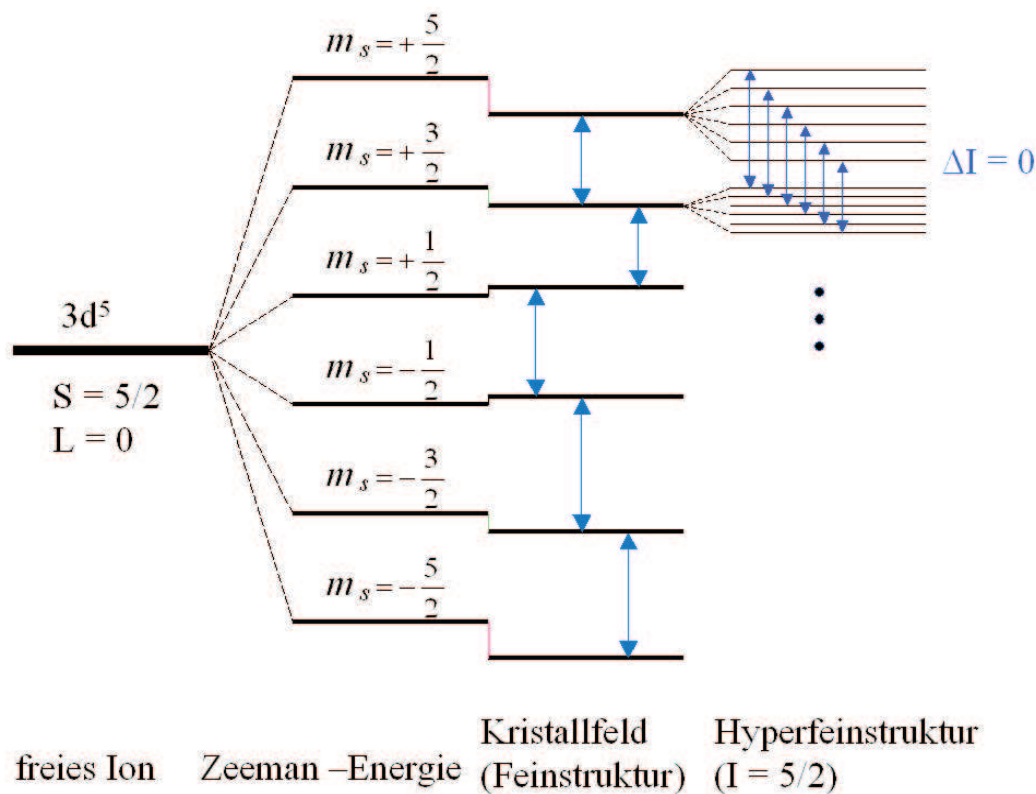


Abbildung 5.6: Energieniveaus von  $Mn^{2+}$  im Kristallfeld und erlaubte Übergänge, schematisch

Für die Auswertung der Messungen ist die Umrechnung der in  $cm^{-3}$  angegebenen Mangankonzentrationen auf Prozent der besetzbaren Gitterplätze (Zinkplätze) notwendig. Mit Hilfe der gegebenen Gitterkonstanten rechnet man leicht aus, dass  $4,19 \cdot 10^{22}$

Zink-Sauerstoff-Paare pro  $\text{cm}^3$  vorliegen, also bedeutet eine Mangankonzentration von  $10^{20}\text{cm}^{-3}$ , dass 0,24% der Zinkplätze mit Mangan besetzt sind.

### 5.3 Raumtemperaturspektrum, Hinweise zum Experiment

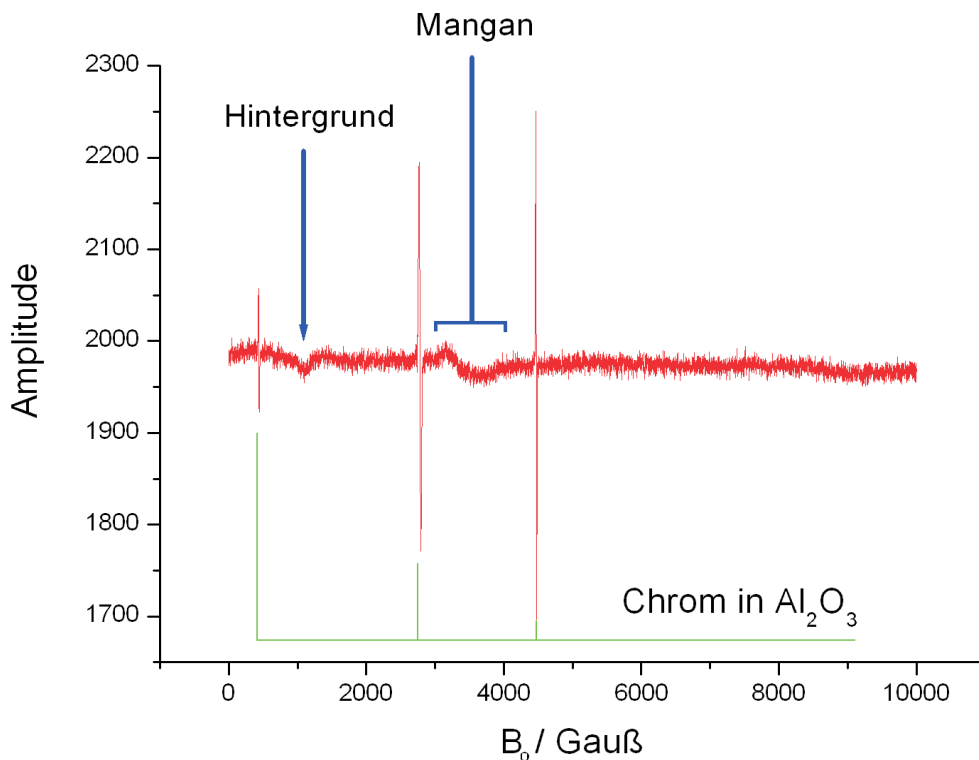
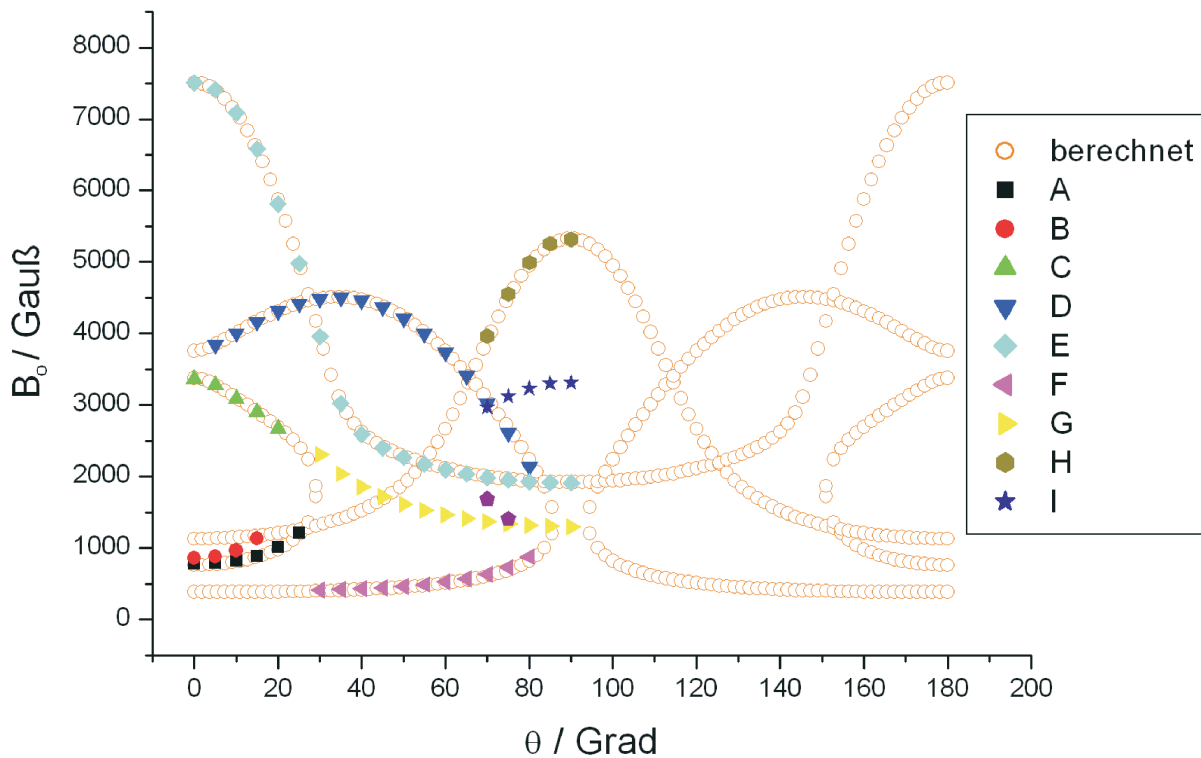


Abbildung 5.7: Raumtemperaturspektrum der Probe zn9603;  $\theta = 37,5^\circ$ ; 9,243 GHz

In Abbildung 5.7 ist ein X-Band-Spektrum der Probe zn9603 gezeigt. Die Amplitude ist in beliebigen Einheiten angegeben und interessiert im Moment nicht weiter, da sie von den Details des Detektionssystems abhängt. Bei den X-Band-Messungen war die Probe mit Vakuumfett auf einer rechteckigen Aussparung eines Suprasil-Quarzglasstabs befestigt, der drehbar in einem Dichtring gelagert war. Mit Hilfe eines Zeigers am Ende des Probenstabes konnte der Winkel  $\theta$  zwischen dem magnetischen Feld  $\mathbf{B}_0$  und der Probennormalen ( $c$ -Achse) mit einer Genauigkeit von etwa  $1^\circ$  eingestellt werden, was für die vorliegenden Untersuchungen ausreichte. Als Winkelnullpunkt  $\theta = 0^\circ$  ist die Position definiert, in der die Probennormale parallel zum Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  liegt. Der Azimutalwinkel  $\varphi$  konnte dagegen während der Messungen nicht variiert werden, spielt aber auch für keine der gemessenen Größen eine Rolle. In der Stellung  $\theta = 0^\circ$ , in der die meisten Messungen durchgeführt wurden, ist er ohnehin beliebig. Die Abbildung

5.7 zeigt unter anderem die erwartete (aus Tieftemperaturmessungen identifizierbare) breite Manganlinie mit geringer Amplitude. Außerdem ist ein Signal zu sehen, das durch Vergleich mit Leermessungen, bei denen nur der Probenstab im Resonator war, als Hintergrund identifiziert werden konnte. Auffallend sind dagegen einige schmale, sehr deutlich vom Rauschen unterscheidbare Linien. Deren Breite ist winkelabhängig und liegt typischerweise im Bereich von 5 - 10 Gauß. Die Lage dieser Linien in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  wurde untersucht und ist in der folgenden Abbildung für die Probe zn6405 dargestellt:

Abbildung 5.8: Lage der schmalen Linien in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$ , gemessen an der Probe zn6405 bei 295 Kelvin und 9,35 GHz ( $Cr^{3+}$  in  $Al_2O_3$ )



Alle verwendeten Proben wiesen bei Raumtemperatur diese winkelabhängigen Linien auf. Da  $Cr^{3+}$ -Ionen eine kaum zu unterdrückende paramagnetische Verunreinigung in Saphirkristallen mit starker Winkelabhängigkeit der ESR-Linien sind ( $L \neq 0$  als freies Ion), liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um Chromlinien aus dem Substrat handelt. Im Diagramm ist ebenfalls die zugehörige Rechnung gezeigt, die vom folgenden Hamiltonoperator ausgeht ( $\mathbf{S}$  und  $S_z$  in Einheiten von  $\hbar$ ):

$$\hat{H}_{Cr} = g\mu_B \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) \quad (5.2)$$

Das dreiwertige Chrom besitzt einen Spin  $S = \frac{3}{2}$ ; der Bahndrehimpuls ist durch die (gegenüber der Kugel) geringe Symmetrie des Kristallfeldes aufgehoben, so dass praktisch

reiner Spinnmagnetismus vorliegt. Die verwendeten Parameterwerte lauten

$$\begin{aligned} g &= 1,985 && \text{und} \\ D &= 2,37 \cdot 10^{-5} \text{ eV} = h \cdot 5,7235 \text{ GHz} \end{aligned}$$

und sind im Buch von Abragam und Bleaney [Abragam 1970] ebenso wie der Hamiltonoperator auf S. 430 ff. zu finden. Die leichte Anisotropie im g-Faktor wurde ignoriert, genauso ist die Hyperfeinwechselwirkung nicht berücksichtigt. Kristallfeldterme höherer Ordnung als in  $\hat{H}$  aufgeführt treten für einen Spin  $\frac{3}{2}$  nicht auf. Man sieht aus der Abbildung 5.8, dass die meisten Linien dadurch erklärt werden, es liegen aber anscheinend auch noch andere Verunreinigungen vor. Dem wurde allerdings nicht nachgegangen, da sich aufgrund der ähnlichen, großen Linienintensitäten vermuten lässt, dass die zugehörigen Ionen sich ebenfalls im Substrat und nicht in der dünnen Zinkoxidschicht befinden. Die Proben der Serie 5 besaßen weitere intensive, schwer zu sättigende Linien.

Das Chromspektrum wurde dazu eingesetzt, die Proben im Magnetfeld zu orientieren. Dazu wurden sie möglichst flach auf dem Probenstab angedrückt, so dass das Vakuumfett sie nicht verkippte und die c-Achse möglichst genau senkrecht zur Stabachse lag. Anschließend konnte der Probenstab bei Raumtemperatur so eingestellt werden, dass die Linie E bei maximalem Feld lag, um den Winkel  $\theta = 0^\circ$  zu finden. Diese Stellung konnte auf 1 Grad genau reproduziert werden, wie sich beispielsweise an den verbotenen Manganübergängen (siehe weiter unten) ablesen lässt.

Für präzise g-Faktor-Messungen konnte die zum Spektrometer gehörige Hallsonde nicht verwendet werden. Einerseits ist sie sehr temperaturempfindlich, und trotz einer separaten Temperaturregelung dauert es mehrere Stunden, bis sie sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Außerdem ist sie nicht in der Mitte des Magnetpols angebracht, so dass sie von vornherein ein anderes Magnetfeld misst, als an der Probe anliegt. Wenn dadurch nur ein bekannter, zum Magnetfeld proportionaler Offset verursacht würde, könnte man diesen einfach abziehen. Jedoch hat das Eisenjoch des Magneten eine nicht zu vernachlässigende Remanenz, so dass bei gleichem Soll-Feld die Abweichung des wirklichen Feldwertes vom angezeigten unterschiedlich ist, je nachdem wo das Feld vorher war und eventuell wie lange es bei einem bestimmten Wert war. Diese Abweichungen wurden mit einer NMR-Sonde gemessen; in der Regel war das wirkliche Feld etwa 1,5 Gauß größer als das von der Hall-Sonde gemessene. Je nach Vorgeschichte führte die Remanenz zu Variationen von bis zu 0,5 Gauß um diesen Korrekturwert. Das Problem konnte nicht durch die Verwendung eines g-Faktor-Standards gelöst werden, da sich beim Verfahren des Feldes um mehrere Hundert Gauß, wie es zum Messen des Manganspektrums und des vorhandenen LiF-Standards nötig ist, bereits unkalkulierbare Fehler von etwa 0,5 Gauß ergeben (LiF ist noch dazu bei tiefen Temperaturen wegen der Linienform schlecht brauchbar). Daher wurde für die präzise Bestimmung von g-Faktoren stets die NMR-Sonde verwendet. Deren Messwert stimmt mit dem Feld am Probenort sehr genau überein, wie durch Kalibrierung gegenüber einem LiF-Standard bei Raumtemperatur ermittelt werden konnte. Der gemessene Wert



für den g-Faktor von Lithium in LiF betrug  $2,002292 \pm 3 \cdot 10^{-6}$ . Hierbei ergibt sich der Fehler aus den Fluktuationen der Mikrowellenfrequenz und der NMR-Sonde, wenn eine eventuell auftretende thermische Drift der Frequenz gemessen und herausgerechnet wird. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen von  $2,002293 \pm 2 \cdot 10^{-6}$  überein [Stesmans 1989]. Die Genauigkeit der g-Faktor-Messungen an den untersuchten Proben hängt daher nur von den Fehlern ab, die durch die relativ breiten Linien und Unklarheiten im verwendeten Modell entstehen.

Zur Auswertung der durchgeführten Sättigungsmessungen musste die am Spektrometer einstellbare Mikrowellenleistung umgerechnet werden auf das Feld  $\mathbf{B}_1$  am Probenort. Die Leistung der Mikrowellenquelle ohne Dämpfung (0 dB) beträgt 200 mW. Bei kritischer Kopplung, wie sie in allen gezeigten Messungen eingestellt werden konnte, stellt der Resonator einen angepassten Abschlusswiderstand für den Hohlleiter dar, so dass die gesamte Leistung im Resonator in Wärme umgewandelt wird. Je nach Resonatorgüte muss allerdings die Kopplung entsprechend verstellt werden. Zur Bestimmung der bei kritischer Kopplung eindeutigen Beziehung  $B_1(Q, P)$  existiert eine einfache Methode<sup>2</sup>, siehe dazu auch [Freed 1967]. Dabei wird eine kleine Metallkugel (Radius  $r$ ) an den Probenort gebracht und die Verschiebung  $\Delta\nu$  der Resonanzfrequenz gemessen. Die für die ESR relevante rotierende Komponente des Feldes ergibt sich beim Rechteckresonator aus der Formel

$$B_1 = \sqrt{\frac{\mu_0 Q_P \Delta\nu}{2\pi^2 r^3 \nu_P^2}} \cdot \sqrt{P} \quad (5.3)$$

Hier ist die Mikrowellenleistung mit  $P$  bezeichnet;  $Q_P$  und  $\nu_P$  bezeichnen Q-Faktor und Resonanzfrequenz bei eingebauter Probe und kritischer Kopplung, also unter den Bedingungen der jeweiligen Messung. Die Bestimmung der Größen in Formel 5.4 ergab

$$\frac{B_1}{\text{Gauß}} = 2.83 \cdot 10^{-2} \sqrt{Q_P} \cdot \sqrt{\frac{P}{\text{Watt}}} \quad (5.4)$$

Die Güte erhält man beispielsweise aus der Frequenzabhängigkeit des Diodenstroms, die eine lorentzförmige Resonanzkurve beschreibt. Sie ist einfach nach der Formel

$$Q_P = \frac{\nu_P}{2\Delta\nu_P} \quad (5.5)$$

mit der Breite  $\Delta\nu_P$  der Lorentzkurve  $\left( \sim (1 + (\nu - \nu_p)^2 / \Delta\nu_p^2)^{-1} \right)$  auszurechnen.

---

<sup>2</sup>Skript von G. Denniger erhältlich

## 5.4 Spektrum bei $\theta = 0^\circ$ ( $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{c}$ ), Feinstruktur

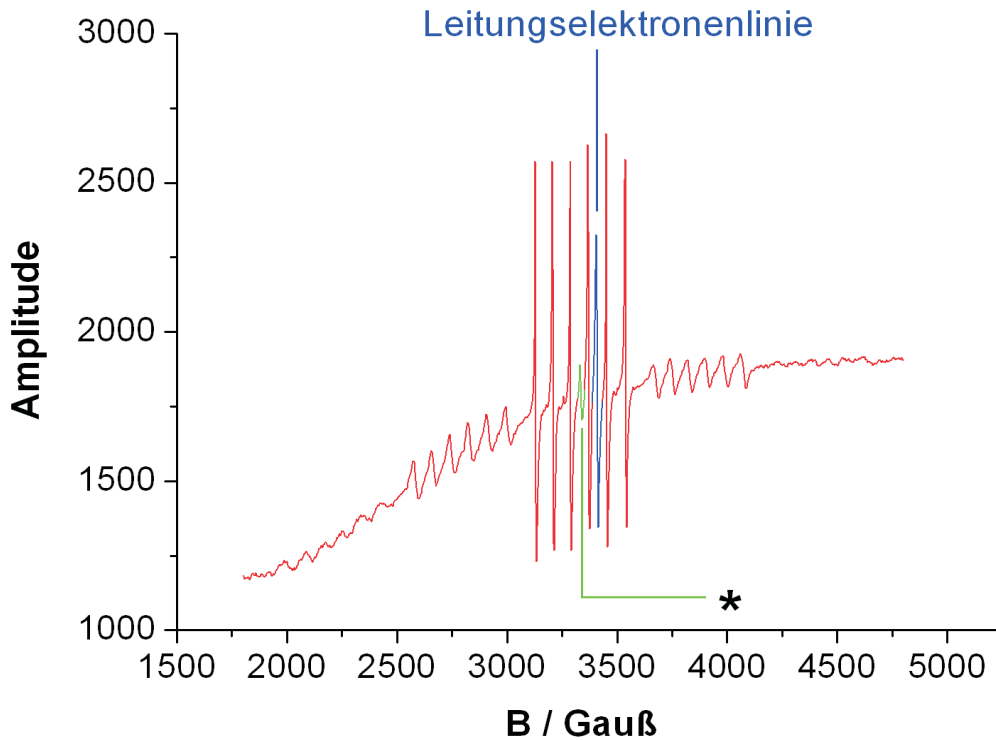


Abbildung 5.9: X-Band-Spektrum der Probe zn6407 ( $10^{19}\text{cm}^{-3}\text{Mn}$ ) bei 4 Kelvin, 9,348 GHz, 10 dB und  $\theta = 0^\circ$

In der obigen Abbildung<sup>3</sup> ist exemplarisch das Spektrum der Probe zn6407 gezeigt, das man in dieser Auflösung kaum von denen der Proben zn6402 ( $10^{20}\text{cm}^{-3}\text{Mn}$ ,  $5 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}\text{Ga}$ ), zn6403 ( $10^{20}\text{cm}^{-3}\text{Mn}$ ,  $5 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}\text{Ga}$ ) und zn6404 ( $10^{20}\text{cm}^{-3}\text{Mn}$ , kein Ga) unterscheiden kann<sup>4</sup>. Man erkennt fünf Feinstrukturgruppen zu je sechs Hyperfeinkomponenten auf einem langgezogenen Untergrund (die rechte Gruppe ist gerade noch zu erahnen), während in den niedrig implantierten Proben mit  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mangan aufgrund des schwachen Signals nur der zentrale Übergang gemessen werden kann. Die Linien entsprechen den erlaubten Übergängen mit  $\Delta m_s = \pm 1$  und  $\Delta m_l = 0$ , wie man durch Lösung des Hamiltonoperators 5.1 für  $\theta = 0^\circ$  in 1. Ordnung feststellt. Man erwartet für die Intensitätsunterschiede ein Verhältnis von 5:8:9:8:5. Die äußeren Feinstrukturübergänge besitzen allerdings eine größere Linienbreite als der zentrale, weshalb ihre Amplitude so klein ist. Inhomogenitäten im Kristallfeld verbreitern

<sup>3</sup>Sofern nicht anders vermerkt, liegen die Q-Faktoren bei allen Messungen zwischen 2100 und 2600, die Quellenleistung beträgt 0,2 Watt. Für die meisten Messungen spielen die temperatur-, winkel- und probenabhängigen Abweichungen im Q-Faktor keine Rolle, gegebenenfalls wird darauf hingewiesen.

<sup>4</sup>Weitere Spektren sind im Anhang C beigefügt.

nämlich den zentralen Feinstrukturübergang ( $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) in erster Ordnung nicht, wohl aber die Übergänge zwischen den anderen Niveaus (zu den Unterschieden zwischen den Feinstrukturgruppen bei niedrigen und denen bei hohen Feldern siehe Abschnitt 5.6.1). Außer den Manganlinien ist auch ein mit \* bezeichnetes Hintergrundsignal zu sehen, das bei  $g=2,002$  liegt, also dem  $g$ -Faktor des freien Elektrons. Es scheint aus einer inhomogenen Überlagerung verschiedener Linien zu bestehen und wurde bei allen Proben der Serien 2 und 3 ohne Unterschied beobachtet. Vermutlich tragen gebrochene Bindungen ("Dangling Bonds") zu diesem Signal bei. Die Leitungselektronenlinie liegt ungefähr bei  $g=1,96$ .

Wie die folgende Abbildung zeigt, ist die Form der äußeren Feinstrukturübergänge stark von der Mangankonzentration abhängig. Das spricht dafür, dass die Manganionen selbst Gitterverspannungen hervorrufen. Die Spektren Proben zn6402, zn6403 und zn6404 mit derselben Mangankonzentration von  $10^{20} \text{cm}^{-3}$ , aber unterschiedlichen Galliumkonzentrationen, zeigen hier praktisch keine Unterschiede (vgl. Anhang C). Beim Gallium, das ja im Periodensystem direkt neben dem Zink steht, ist der Effekt also offensichtlich ziemlich gering.

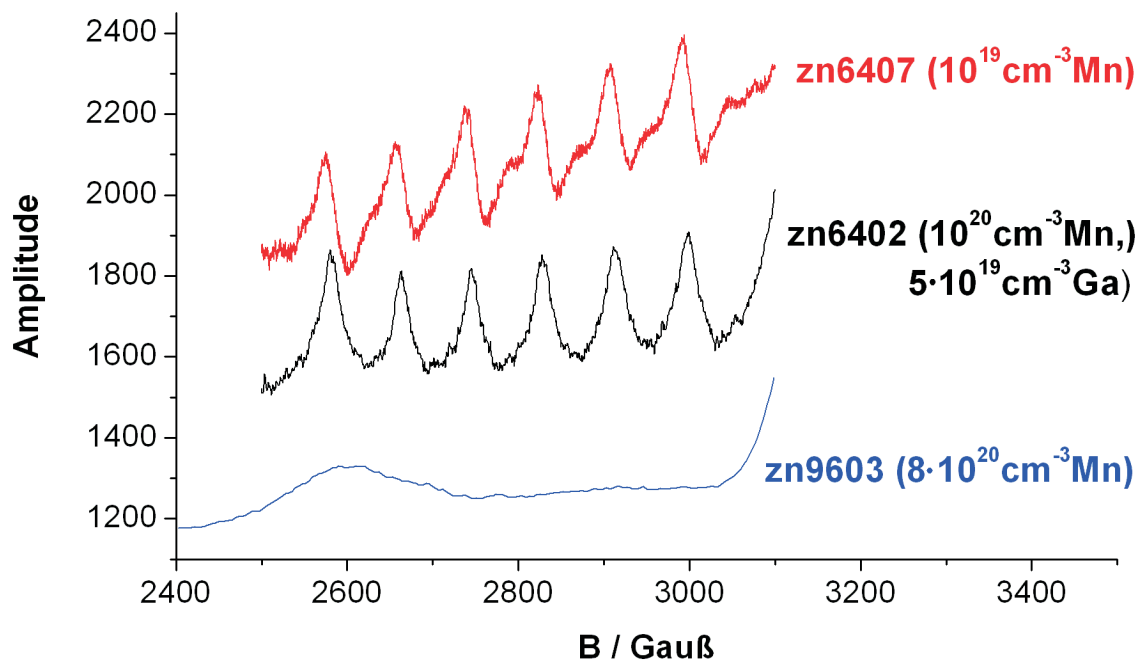


Abbildung 5.10: Vergleich desselben Feinstrukturübergangs bei verschiedenen Mangankonzentrationen (4 K; 9,35 GHz; 10 dB)

Ähnelt die Form der Linien bei der Probe zn6407 noch abgeleiteten Lorentzlinien, so sehen sie bei der Probe zn6402 wie nicht abgeleitete Linien aus und verschmelzen bei der Probe zn9603 zu einem relativ strukturlosen "Hügel". Als Erklärung für die Linienform in der Probe zn6402 (und auch zn6403, zn6404) wird Folgendes vorgeschlagen: Die Linien bestehen aus einer Überlagerung von lorentzförmigen Absorptionslinien der

Form  $L(B - B_c)$  mit dem Zentralfeld  $B_c$ , wobei die Zentralfelder  $B_c$  nach einer Funktion  $v(B_c)$  verteilt sind. Das abgeleitete Signal hat daher die Form

$$f(B) = \int_{-\infty}^{\infty} dB_c L'(B - B_c) v(B_c) \quad (5.6)$$

Nimmt man für die Verteilung  $v$  eine (nicht normierbare) Stufenfunktion

$$v(B_c) = \theta(B_c - B_{\min}) = \begin{cases} +1 & : B_c \geq B_{\min} \\ 0 & : B_c < B_{\min} \end{cases} \quad (5.7)$$

an, dann lautet die gemessene Linienform

$$f(B) = \int_{B_{\min}}^{\infty} dB_c L'(B - B_c) = L(B - B_{\min}) \quad (5.8)$$

Dies ist eine nicht abgeleitete Lorentzlinie. Physikalisch sinnvolle Verteilungen  $v(B_c)$  müssen natürlich für große Werte von  $B_c$  wieder langsam gegen Null abfallen, um normierbar zu sein. Außerdem wird die Stufe nicht scharf sein, so dass die Linien breiter werden.

Der berechnete Fall entspricht der Feinstrukturgruppe in Abbildung 5.10. Auf der anderen Seite des zentralen Feinstrukturübergangs sind die Linien invertiert und zeigen mit der Spitze nach unten (siehe Anhang C, Abbildung C.1). Also besitzt der (positive) Feinstrukturparameter  $D$  eine scharfe obere Grenze und ist zu kleinen Werten hin verwaschen. In der Probe zn9603 zeigt das nicht abgeleitete Spektrum sogar nur noch ein Absorptionskontinuum, dessen Beginn den "Hügel" in Abbildung 5.10 verursacht.

Einen Anhaltspunkt für die Streuung von  $D$  erhält man aus der Linienbreite des zentralen Feinstrukturübergangs in der Stellung  $\theta = 90^\circ$ , wenn also das Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  senkrecht zur  $c$ -Achse steht. Man muss jedoch berücksichtigen, dass auch der Unterschied zwischen den beiden nicht äquivalenten Gitterplätzen (Abbildung 5.5) dann bereits zu einer Verbreiterung der Linien auf etwa 5 Gauß führt. Dies ist bei der oben gezeigten Probe zn6407 der maßgebende Faktor. Jedoch zeigen die Proben mit höherer Mangankonzentration in dieser Winkelstellung stärkere Linienverbreiterungen des zentralen Feinstrukturübergangs. Sie deuten bei den Proben mit  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  Mangan auf eine Verteilung des Parameters  $D$  über einen Bereich von etwa 15% seines Wertes hin.

Schließlich sei noch auf die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem von mangandotiertem Galliumnitrid hingewiesen [Graf 2003]. Zwar handelt es sich bei diesem Material um einen III-V-Halbleiter, doch sind Zink und Gallium bzw. Stickstoff und Sauerstoff im Periodensystem benachbarte Elemente, so dass die Ionen bis auf die Ladung eine identische Struktur besitzen<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup>G. Denninger, persönliche Mitteilung

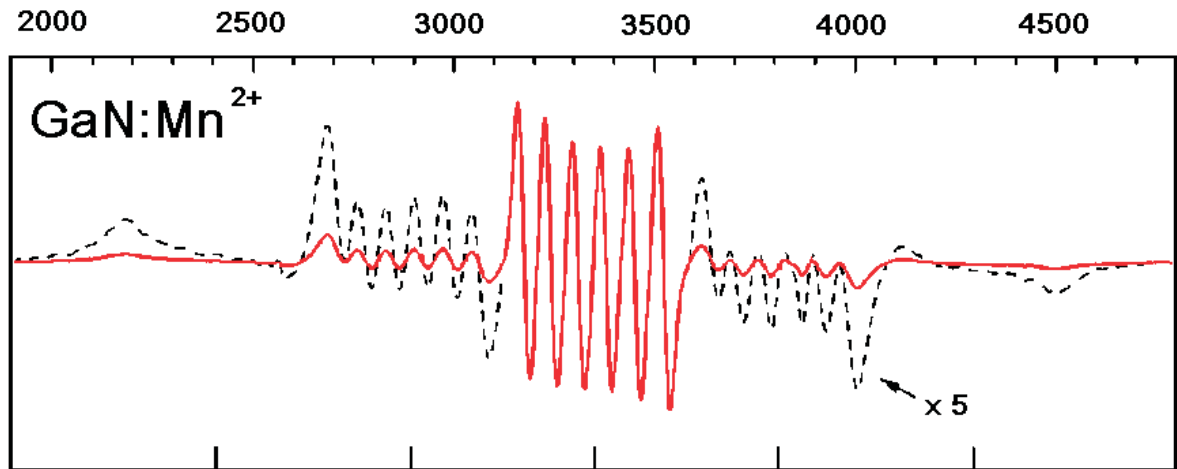


Abbildung 5.11: X-Band-Spektrum von  $Mn^{2+}$  in  $GaN:Mn$  [Graf 2003]

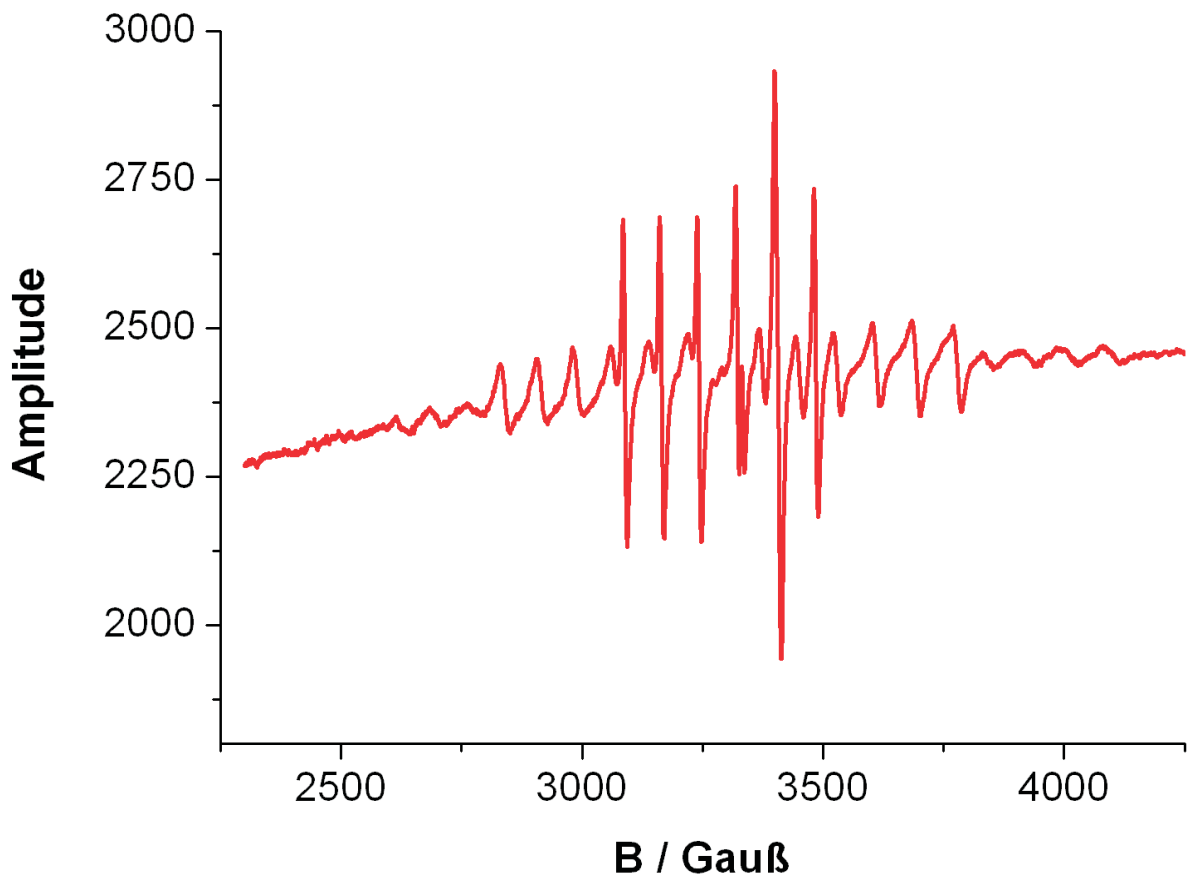


Abbildung 5.12: Übersichtsspektrum der Probe zn6407 in der Winkelstellung  $\theta = 90^\circ$  (4 K; 9,344 GHz; 10 dB), Amplituden mit Abbildung 5.9 grob vergleichbar. Amplitudenunterschiede sind vor allem durch die breiteren Linien bei  $\theta = 90^\circ$  begründet.

## 5.5 Verbotene Übergänge bei $\theta \neq 0^\circ$

Dreht man die Probe aus der Stellung  $\theta = 0^\circ$  heraus, so werden auch Übergänge im Termschema 5.6 erlaubt, bei denen sich die Magnetquantenzahl des Kernspins ändert. Bei X-Band-Frequenzen sind die Zeemanenergie und die anderen Energiebeiträge im Hamiltonoperator, also auch die Hyperfeinwechselwirkung, noch nicht so stark unterschiedlich, dass die Auswahlregel  $\Delta m_I = 0$  streng gilt. Dies ist jedoch in den speziellen Winkelstellungen  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 90^\circ$  immer der Fall. Die folgende Abbildung zeigt die Entwicklung des Spektrums, wenn die Probe von der Stellung  $\theta = 0^\circ$  in Schritten von  $\Delta\theta = 2^\circ$  ausgelenkt wird.

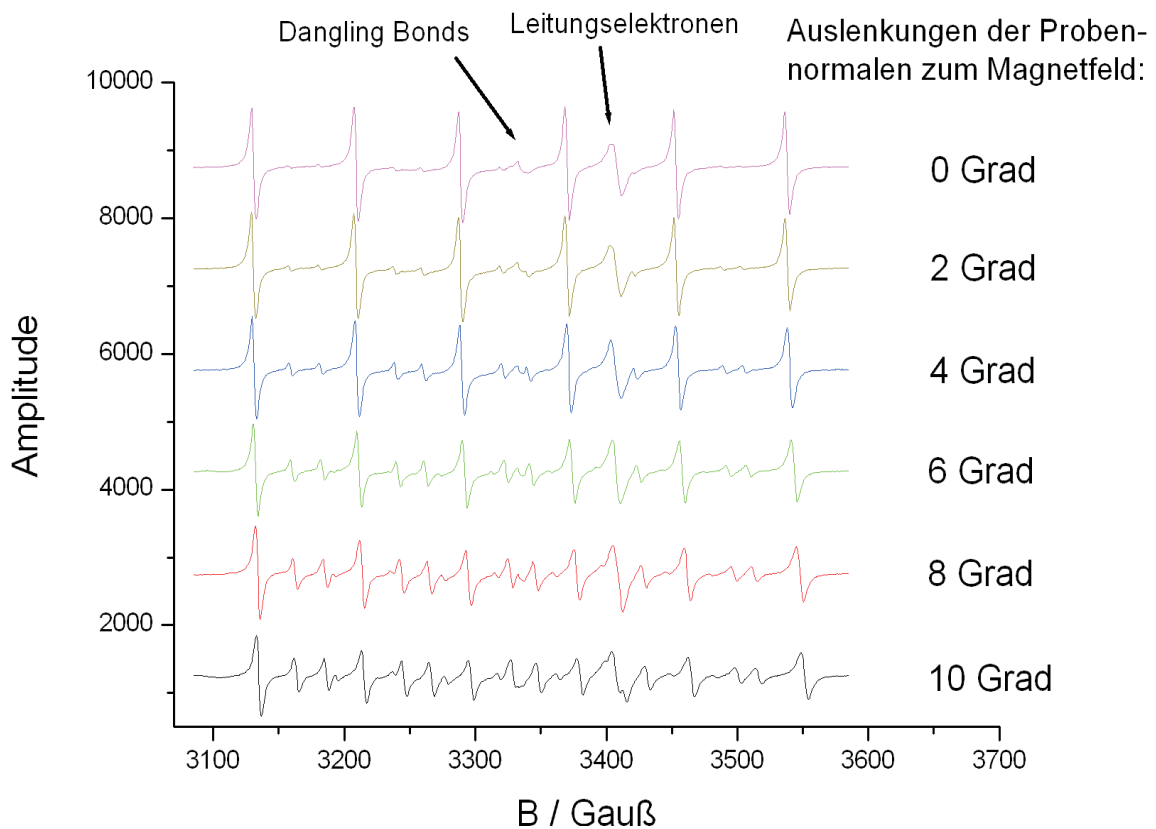


Abbildung 5.13: X-Band-Spektrum der Probe zn6407 bei verschiedenen Winkeln  $\theta$  (9,349 GHz; 4 K; 10 dB)

Man erkennt, dass die verbotenen Übergänge immer paarweise in der Mitte zwischen zwei erlaubten Übergängen auftreten und für  $\theta = 10^\circ$  bereits in der Intensität mit ihnen vergleichbar sind. Auch bei  $\theta = 2^\circ$  sind sie schon erkennbar; die Winkeleinstellung der Probe wurde so kontrolliert und eine Genauigkeit von  $1^\circ$  für die oben beschriebene Methode ermittelt. Eine Chromlinie, die für  $\theta = 0^\circ$  bei etwa 3350 Gauß liegt, ist extrem stark gesättigt und stört die Messung für Dämpfungen unter 25 dB fast nicht. In Abbildung 5.14 wurde das Spektrum durch numerische Diagonalisierung des Hamiltonoperators 5.1 nach dem Jacobi-Verfahren [Press 1992] berechnet. Als Parameterwerte

dienten die von Hausmann angegebenen [Hausmann 1968], die Linienbreite wurde pauschal auf 3 Gauß gesetzt.

Wie man aber schon aus Abbildung 5.13 sieht, sind nur für  $\theta = 0^\circ$  alle Linien gleich breit, weshalb ihre Amplitude bei anderen Winkeleinstellungen zu größeren Magnetfeldern hin abnimmt. Ursache ist die Verteilung des Feinstrukturparameters  $D$ . Die Rechnung ergibt bei einer Variation des Parameters  $D$  um 5 Prozent, wie sie aus der Breite der äußeren Feinstrukturübergänge folgt, kaum eine Beeinflussung derjenigen Linien im obigen Diagramm, die sich bei niedrigen Feldern befinden. Die Linien bei höheren Feldern werden um bis zu 1,2 Gauß verschoben. Das ist bereits mehr als die ungesättigte Linienbreite von ca. 1 Gauß, allerdings sind die Linien aufgrund der Sättigung nach Abbildung 5.36 etwa 2 Gauß breit. Eine Verbreiterung um bis zu 0,5 Gauß durch die  $D$ -Verteilung, wie sie zur Erklärung der oben gezeigten Amplitudenverhältnisse benötigt wird, stimmt in etwa mit diesen Werten überein (die Amplitude der abgeleiteten Linie ist umgekehrt proportional zum Quadrat der Linienbreite). Für die Winkeleinstellung  $\theta = 0^\circ$  sind die Linienverschiebungen geringer als 0,2 Gauß und daher für den zentralen Feinstrukturübergang vernachlässigbar.

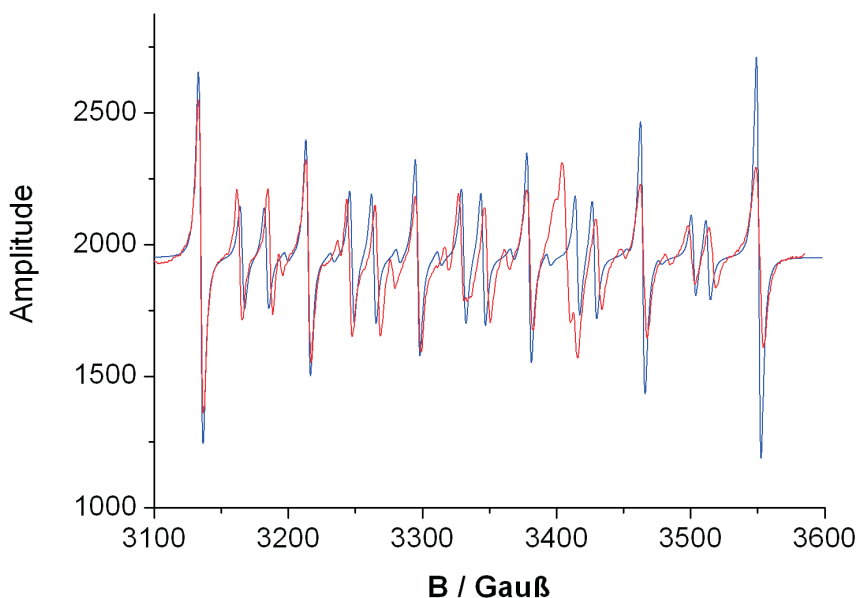


Abbildung 5.14: X-Band-Spektrum der Probe zn6407 bei  $\theta = 10^\circ$  (9,347 GHz; 10 K; 10 dB; rot) und simuliertes Spektrum (blau)

## 5.6 Bestimmung der Parameter im Hamiltonoperator

### 5.6.1 Rechnung und Auswertung der Daten

Für die Auswertung der Parameter im Spin-Hamiltonoperator 5.1 wurden bei allen Proben, für die es sinnvoll war, die Lagen aller messbaren Linien in der Winkelstellung  $\theta = 0^\circ$  bestimmt. Bei den Schichten mit hoher Mangandotierung wurden die schmalen Anteile der ESR-Linien für die Auswertung herangezogen, nicht die verschobenen, dipolverbreiterten Komponenten (vgl. Kapitel 5.7). Begrenzend auf die Genauigkeit wirkt sich aus, dass die Linien (bis auf die Proben zn6407 und zn6408) entweder relativ breit oder relativ schwach sind. Die Linienlagen für die Hyperfeinkomponenten des zentralen Übergangs  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  können mit einer Unsicherheit von 0,1 Gauß angegeben werden, während die Linien der anderen Feinstrukturübergänge aufgrund ihrer Breite und des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses mit einer Unsicherheit von 1 Gauß behaftet sind. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 4 Kelvin und bei einer Dämpfung von 10 dB ausgeführt. Die Probe befand sich in der Stellung  $\theta = 0^\circ$ ; bei allen anderen Winkelpositionen waren bei den höher dotierten Proben die Linien aufgrund ihrer Breite so überlagert, dass eine Bestimmung der einzelnen Lagen mit sinnvoller Genauigkeit nicht möglich war. Bei den schwach dotierten Proben mit  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mangan nahm das Signal dagegen zu rasch ab.

Zur Bestimmung der Parameter  $g$ ,  $D$ ,  $A$  und  $a$  wurde ein Programm geschrieben, das mit Hilfe des Simplex-Algorithmus [Press 1992] und der numerischen Diagonalisierung des Hamiltonoperators 5.1 die Parameter variierte, bis sich eine optimale Übereinstimmung mit den erhaltenen Linienlagen ergab. Für den Parameter  $F$  werden sehr kleine Werte erwartet; es war allerdings im Rahmen der hier durchgeführten Messungen nicht möglich, diesen Parameter unabhängig zu bestimmen. Dazu wäre eine winkelabhängige Verfolgung der Linienlagen mit besserer Auflösung geeignet. Für die Anpassungen wurde  $F = 0$  gesetzt. Ein merklich von Null verschiedener Wert von  $F$  erwies sich auch als unbrauchbar und verschlechterte die Anpassungen erheblich. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Rechnung zusammengefasst und die Fehlerquadratsummen für die Lagen der Linien angegeben. Die einzelnen Feinstrukturkomponenten sind unabhängig voneinander aufgeführt, da sich eine gleichzeitige Anpassung aller Linien einer bestimmten Probe als unbrauchbar erwies. Der Grund liegt darin, dass der zentrale Übergang  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  nur in höherer Ordnung von den Kristallfeldparametern  $D$  und  $a$  abhängt, die Feinstrukturkomponenten jedoch von allen Parametern empfindlich beeinflusst werden. Zudem gibt es im Parameterraum sehr viele lokale Minima, so dass sehr gute Anfangswerte benötigt werden. Es wurde so verfahren, dass zunächst der zentrale Übergang mit einem unveränderlichen Schätzwert für  $D$  und mit  $a = 0$  angepasst wurde, um einigermaßen verlässliche Werte für den  $g$ -Faktor und den Hyperfeinstruktur-Parameter  $A$  zu erhalten. Diese Werte wurden anschließend für die Anpassung eines Feinstrukturübergangs verwendet und dabei konstant gehalten, was



Werte für  $D$  und  $a$  lieferte. Ein zweiter Durchgang mit den verbesserten Werten der Parameter lieferte bei allen Proben Ergebnisse, welche die Linienlagen im Rahmen der oben genannten Fehlergrenzen reproduzierten. Bei den Proben zn6406, zn6408 und zn9602 konnte die Feinstruktur nicht gemessen werden; dort mussten Schätzwerte von anderen Proben für  $D$  und  $a$  eingesetzt werden. Die Vorzeichen aller Parameter relativ zu  $g$  wurden von [Hausmann 1968] übernommen, vgl. die Diskussion dort.

Tabelle 5.1: Werte für die Parameter des Hamiltonoperators. Die beiden Feinstrukturübergänge  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$  und  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  wurden zum Vergleich separat ausgewertet. Einheiten für die Parameter  $A$ ,  $D$  und  $a$  sind GHz. Die drei letzten Spalten geben die Fehlerquadratsummen an: F1 in  $10^{-10} \text{ T}^2$  für den Feinstrukturübergang  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ , F2 in  $10^{-8} \text{ T}^2$  für den Feinstrukturübergang  $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$  und F3 in  $10^{-8} \text{ T}^2$  für den Feinstrukturübergang  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ . Die eingeklammerten Einträge sind zur Anpassung verwendete Schätzwerte.

Probe	$g$	$A$	$D_{\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}}$	$D_{-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}}$	$a_{\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}}$	$a_{-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}}$	F1	F2	F3
zn9602	2,00116	0,22459	(0,7611)		(-0,0349)		0,1	-	-
zn6402	2,00099	0,22508	0,7695	0,7681	-0,0344	-0,0340	0,8	2,9	1,8
zn6403	2,00117	0,22507	0,7672	0,7704	-0,0351	-0,0342	0,6	0,6	2,0
zn6404	2,00125	0,22493	0,7675	0,7743	-0,0348	-0,0343	0,2	3,7	0,6
zn6406	2,00130	0,22498	(0,7611)		(-0,0349)		0,7	-	-
zn6407	2,00112	0,22498	0,7603	0,7610	-0,0349	-0,0347	0,1	1,6	4,5
zn6408	2,00162	0,22481	(0,7611)		(-0,0349)		0,2	-	-

Aus Tabelle 5.1 erkennt man, dass die experimentelle Genauigkeit der Messungen ausgenutzt werden konnte, denn die Fehler liegen oft sogar deutlich niedriger als bei den oben angegebenen Abweichungen zu erwarten. Dies muss jedoch nicht bedeuten, dass die Parameterwerte mit entsprechender Genauigkeit erhalten werden. Es spricht eher für deren gegenseitige Abhängigkeit, d. h. man hat zu viele Freiheitsgrade zur Verfügung. Dementsprechend weichen die berechneten Werte der Parameter voneinander ab. In der Tabelle nicht aufgeführt ist eine Messung am Feinstrukturübergang  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$ , der nur bei der Probe zn6402 einigermaßen gut auszuwerten war. Aus dieser Messung ergaben sich die Werte  $D = 0,7733$  und  $a = -0,0345$ . Aufgrund der Unsicherheiten in dieser Messung wurde sie nicht zur Bestimmung der unten angegebenen Durchschnittswerte herangezogen.

Die  $g$ -Faktoren aller Proben sind ähnlich bis auf die Probe zn6408. Da diese Probe auch andere Anomalien zeigte, wird sie später getrennt von den anderen betrachtet. Für die anderen Proben lassen sich keine systematischen Abweichungen mit der Gallium-

oder Mangandotierung beobachten, daher kann man als g-Faktor von Mangan in Zinkoxid den Durchschnittswert

$$\boxed{g = +2,0012 \pm 0,0002} \quad (5.9)$$

angeben. Es ist  $g - g_{\text{frei}} = -(1119 \pm 200)$  ppm.

Vergleicht man die Werte für den Hyperfeinstrukturparameter A, so erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung unter allen Proben. Dies ist nicht verwunderlich, da hier nur die relativen Lagen der Linien zueinander eingehen. Fehler, die bei den asymmetrischen Linienformen der höher dotierten Proben entstehen könnten, zeigen bei allen Linien in dieselbe Richtung und heben sich bei der Berechnung von A auf, nicht jedoch für den g-Faktor (der jedoch trotzdem sehr gut übereinstimmt). Als Durchschnitt ergibt sich

$$\boxed{A = 0,2249 \pm 0,0005 \text{ GHz}} \quad (5.10)$$

A und D müssen dieselben Vorzeichen besitzen, wie an Abbildung 5.9 erkennen kann. Die augenscheinlichen Intensitätsunterschiede zwischen den Feinstrukturgruppen bei niedrigen Feldern und denen bei hohen Feldern sind bei 4 Kelvin nicht in dem beobachteten Ausmaß durch Besetzungszahlunterschiede zu erklären. In Wirklichkeit liegen die Hyperfeinlinien für die Feinstrukturgruppen  $-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$  und  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  um 5 - 10 Gauß enger beieinander als für die Gruppen bei niedrigem Feld, was die Linien stärker überlappen lässt. Für entgegengesetzte Vorzeichen von A und D wäre es umgekehrt.

Beim Feinstrukturparameter D sind die Übereinstimmungen weniger gut, was bei den größeren Fehlern durch die breiten Linien auch zu erwarten ist. Vergleicht man die Proben zn6402, zn6403 und zn6404 untereinander, erkennt man gegenseitige Abweichungen in der Größenordnung  $5 \cdot 10^{-3}$  GHz, entsprechend 2 Gauß auf der Magnetfeldskala. Diese Abweichungen sind, soweit sich das bei nur 3 Proben beurteilen lässt, nicht systematisch und weichen zwischen den beiden Übergängen  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$  und  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  derselben Probe um etwa so viel voneinander ab wie zwischen verschiedenen Proben. Dagegen liegt der Wert für die Probe zn6407 deutlich niedriger, die Abweichung gegenüber dem Durchschnittswert der anderen Proben beträgt etwa -0,01 GHz. Die Ursache liegt sicherlich in der inhomogenen Verbreiterung der Linien in den Proben zn6402 - 04, denn nur wenn man eine ideale Stufenfunktion für die Verbreiterung annimmt, liegt die Linienmitte der inhomogen verbreiterten Linien an derselben Stelle wie der Nulldurchgang der unverbreiterten. Da die genaue Verteilung nicht bekannt ist, soll nur der bei der Probe zn6407 gemessene Wert für den Parameter D als Ergebnis angegeben werden:

$$\boxed{D = 0,761 \pm 0,005 \text{ GHz}} \quad (5.11)$$

Beim Parameter  $a$  stimmen die berechneten Werte noch schlechter miteinander überein als beim Parameter  $D$ , doch ist dies angesichts der kleinen Energiebeiträge des kubischen Kristallfeldterms auch nicht verwunderlich. Für diesen Parameter lautet der Durchschnittswert

$$a = -0,0346 \pm 0,0005 \text{ GHz} \quad (5.12)$$

Ein systematischer Fehler, der bei der Bestimmung der vier Parameter auftreten kann, ist eine Fehleinstellung im Winkel  $\theta$ . Außerdem liegt offensichtlich eine breite und asymmetrische Verteilung des Parameters  $D$  vor. Die idealisierte Stufenfunktion kann in der Realität nicht vorkommen - sonst würden beispielsweise die Breiten der äußeren Feinstrukturübergänge mit denen des zentralen übereinstimmen. Eine verschmierete Stufenfunktion lässt das Maximum der verbreiterten Linien aber nicht an derselben Stelle erscheinen wie den Nulldurchgang der abgeleiteten Linie. Solange man die genaue Verteilung von  $D$  nicht kennt, ist eine Abschätzung des Fehlers aber nicht möglich, so dass oben die Abweichungen der Proben voneinander als Fehlerwert genommen wurden. Die Verteilung von  $D$  bewirkt aber auch, dass die Lagen der Linien im zentralen Feinstrukturübergang verschoben werden. In Tabelle 5.2 sind diese Linienverschiebungen für einen um 10 Prozent kleineren Parameter  $D$  angegeben, außerdem die Werte für eine Winkelverstellung um 1 Grad.

Tabelle 5.2: *Linienverschiebungen zur Fehlerbetrachtung; Werte in Gauß*

Lage bei 9,3485 GHz	3132,07	3210,12	3289,82	3371,19	3454,24	3538,99
Auslenkung $\theta = 1^\circ$	+0,01	+0,03	+0,03	+0,04	+0,05	+0,05
$D \rightarrow 0,9 D$	+0,25	$\pm 0,00$	-0,18	-0,31	-0,38	-0,4

Wie man sieht, spielt der Fehler im Winkel keine Rolle<sup>6</sup>. Die durch Änderungen im Parameter  $D$  verursachten Abweichungen könnten jedoch relevant sein. Die Verteilung von  $D$  soll breit sein gegenüber der Linienbreite im zentralen Feinstrukturübergang, die bei den betrachteten Proben bis ca. 10 Gauß groß ist. Nimmt man also beispielsweise eine Verschmierung der Linienlagen in den äußeren Feinstrukturübergängen über einen Bereich von 50 Gauß an, bedeutet dies Abweichungen im Parameter  $D$  um 10 Prozent, was dem oben berechneten Beispiel entspricht. Die verursachten Linienverschiebungen im zentralen Feinstrukturübergang liegen um die 0,3 Gauß, also ist der  $g$ -Faktor mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,0002$  behaftet. Für die Parameter  $A$  und  $a$  spielt diese Überlegung keine Rolle, da sie ohnehin nicht genau genug gemessen werden konnten.

<sup>6</sup>Aus diesem Grund kann auch der Einfluss einer Mosaikstruktur auf die Linienbreite unberücksichtigt bleiben.

### 5.6.2 Vergleich mit früheren Veröffentlichungen

Tabelle 5.3: *Literaturwerte im Vergleich mit den durchgeführten Messungen (Parameter A, D und a – F in GHz)*

Quelle	g	A	D	a – F
[Hausmann 1968]	$1,9984 \pm 0,0002$	$0,2218 \pm 0,0001$	$0,7059 \pm 0,0001$	$-0,0163 \pm 0,0001$
[Vlasova 1990]	$2,0010 \pm 0,0005$	$0,222 \pm 0,001$	$0,700 \pm 0,006$	-
[Abragam 1970]	2,001(1)	$0,244 \pm 0,002$	-	$-0,019 \pm ?$
[Kuang 1996]	-	-	$0,6502 \pm ?$	$-0,018 \pm ?$
diese Arbeit	$2,0012 \pm 0,0002$	$0,2249 \pm 0,0005$	$0,761 \pm 0,005$	$-0,0346 \pm 0,0005$

In Tabelle 5.3 ist ein Überblick über frühere Messungen gegeben, zum Vergleich sind die in dieser Arbeit gemessenen Werte aufgeführt. Die Auswertungen der angegebenen Publikationen verwendeten störungstheoretische Formeln, aus denen sich in erster Ordnung nur der Wert a-F berechnen lässt. Der in dieser Arbeit für a gefundene Wert ist ebenfalls in dieser Spalte eingetragen. Der Versuch, die gemessenen Daten mit einem Parameter F in der Größenordnung der erkennbaren Differenz zu den Literaturwerten anzupassen, lieferte allerdings wesentlich schlechtere Ergebnisse als die Rechnungen mit  $F = 0$ . In der Tat erwartet man für F auch einen viel kleineren Wert als für a [Abragam 1970], keinesfalls in der Größenordnung von a, so dass sich der ungewöhnlich große Wert dieses Parameters sicher nicht durch die Vernachlässigung der F-Terme im Hamiltonoperator 5.1 erklären lässt.

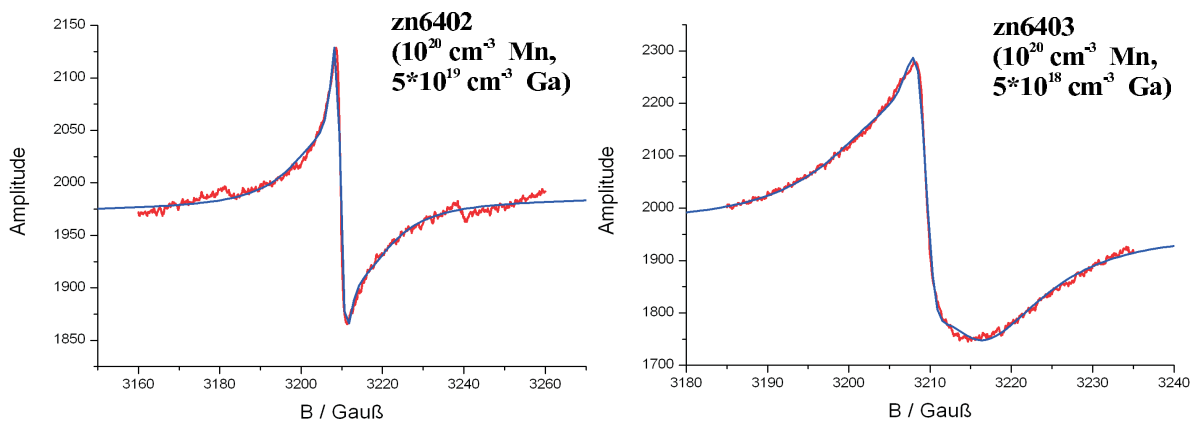
Eindeutig ist gegenüber den anderen Arbeiten eine Abweichung des Feinstrukturparameters D zu höheren Werten festzustellen. Die Differenz zu den Werten von Hausmann und Vlasova beträgt umgerechnet etwa 20 Gauß, kann also bei keiner Auswertungsmethode durch Ungenauigkeiten hervorgerufen sein. Auch gibt Kuang einen ebensoweit nach unten abweichenden Wert an. Zusammen mit der Abweichung des Parameters a lässt sich offensichtlich festhalten, dass beide Parameter deutlich von der Art der Kristallherstellung abhängen müssen. Während Vlasova gesinterte Proben untersuchte, wurden von Hausmann Einkristalle verwendet. Auf welche Messungen sich Kuang und Abragam beziehen, bleibt allerdings unklar, daher sollten diese Werte mit Vorsicht betrachtet werden. Ein höherer Wert von D deutet auf eine stärkere Verzerrung des Tetraeders hin, also entweder eine stärkere Dehnung in der Richtung der c-Achse oder eine Kontraktion senkrecht dazu. Der größere Wert von a spricht, im elektrostatischen Modell betrachtet, für die letztere Möglichkeit, da die Ladungen näher an das Manganion rücken und den Kristallfeldparameter vergrößern. Aufschluss geben kann aber letztlich nur eine genauere Untersuchung, beispielsweise mit Hilfe von

Röntgenbeugung.

Die Hyperfeinkopplung  $A$  weist nur geringe Unterschiede auf, die verschiedenen Werte liegen um weniger als 2% auseinander. Der  $g$ -Faktor stimmt sogar (bis auf den zweifelhaften Wert von Hausmann) sehr gut überein. Diese beiden Parameter sollten auch nicht in demselben Maße wie die Kristallfeldparameter  $D$  und  $a$  von leichten Verzerrungen der lokalen Umgebung abhängen.

## 5.7 Temperaturabhängigkeit der Linienform in der Serie 2

In den Proben der Serie 2 mit einer Mangankonzentration von  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  (zn6402, zn6403 und zn6404) wurden die einzelnen Hyperfeinstrukturlinien der zentralen Feinstrukturgruppe  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  genauer untersucht. Ihre Linienform war, anders als bei den niedriger dotierten Proben, nicht mit einer einzelnen Lorentzlinie anzupassen. Auch bei der Probe zn6407 zeigten sich kleinere, doch eindeutige Abweichungen. Die folgende Abbildung stellt die Linienformen der drei Proben zn6402-04 einander gegenüber. Die drei Proben sind direkt vergleichbar, da es sich um Bruchstücke derselben Zinkoxidschicht handelt (wie übrigens auch die Serie 3). Blau sind Fits an die Linien eingezeichnet; es wurde eine Überlagerung von zwei Lorentzlinien und ein linearer Untergrund angenommen. Die Fits sind in einem Bereich von etwa 60 Gauß gültig, d. h. in etwa zwischen den verbotenen Übergängen. Um nicht zu viele Parameter ins Spiel zu bringen, wurden diese meistens nicht durch weitere Lorentzlinien angepasst. Dagegen wurden die benachbarten Hyperfeinlinien bei der Probe zn6404 berücksichtigt, hier ist zur Verdeutlichung des Überlapps jedoch nur eine Linie gezeichnet.



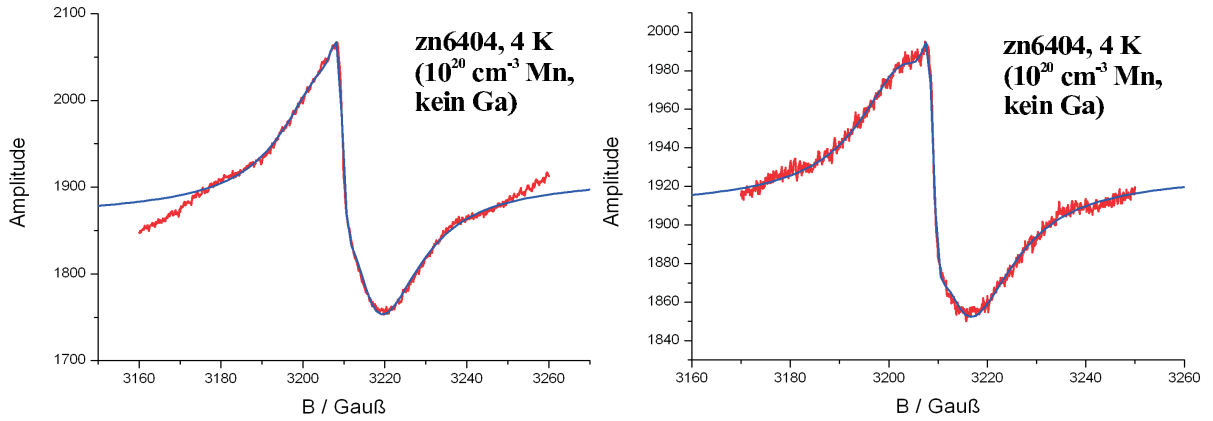


Abbildung 5.15: Linienformen der Proben zn6402 (links oben), zn6403 (rechts oben) und zn6404 (links unten) bei 4 Kelvin; 10 dB;  $\theta = 0^\circ$ ; 9,35 GHz. Man beachte die unterschiedlichen Skalen auf der Magnetfeldachse. Die Messung rechts unten zeigt dieselbe Hyperfeinstrukturlinie der Probe zn6404 bei 10 Kelvin. Bei den Proben zn6402 und zn6404 sind zusätzlich verbotene Übergänge sichtbar. Die blauen Kurven sind die besten Fits mit zwei Lorentzlinien. Amplituden nicht direkt vergleichbar

Die für die Anpassung<sup>7</sup> verwendete Formel lautet

$$\begin{aligned}
 f(B) = & \\
 & c + m \cdot (B - L_1) + \frac{2A_1}{\pi w_1^3} \frac{L_1 - B}{\left(1 + \left(\frac{B-L_1}{w_1}\right)^2\right)^2} \\
 & + (1 - \epsilon) \cdot \frac{2A_2}{\pi w_2^3} \frac{L_2 - B}{\left(1 + \left(\frac{B-L_2}{w_2}\right)^2\right)^2} + \epsilon \cdot \frac{A_2}{\pi} \frac{w_2^2 - (B - L_2)^2}{(w_2^2 + (B - L_2)^2)^2} \quad (5.13)
 \end{aligned}$$

Hier sind die beiden Funktionen so normiert, dass die Flächen unter den nicht abgeleiteten Linien  $A_1$  bzw.  $A_2$  betragen. Es wurde  $w_2 < w_1$  gewählt. Die schmale Linie wurde aufgrund der weiter unten geschilderten Probleme mit der Modulationsfrequenz zusätzlich mit einem Dispersionsanteil versehen, dem der letzte Summand entspricht. Jedoch blieb der zugehörige Parameter  $\epsilon$  meist klein.

Die anzupassenden Linien sind in Wirklichkeit aufgrund der oben angegebenen Konzentrationsprofile inhomogen. Den Hauptbeitrag leistet eine dipolverbreiterte Linie aus dem Bereich näherungsweise konstanter Mangankonzentration. Ihr sind schmalere Anteile aus den Randbereichen der implantierten Schicht überlagert, wo die Konzentration abfällt. Der Anteil der Manganeionen in der Region mit näherungsweise konstanter Konzentration beträgt in den drei Proben ca. 60%. Aufgrund der extrem starken Sättigung sind die schmalen Linienanteile bei den betrachteten Dämpfungen aber in ihrer

<sup>7</sup>Falls nicht anders vermerkt, wurde für alle Anpassungen in dieser Arbeit das Fit-Programm "minirock" von G. Denninger verwendet.

Amplitude sehr herabgesetzt. Da die effektiven, in der ESR sichtbaren Konzentrationen sich jedoch von den implantierten unterscheiden, wie im Folgenden gezeigt werden soll, kann man keine brauchbaren Ergebnisse erhalten, indem man die Implantationsprofile berücksichtigt. Daher wurde angenommen, dass man die schmalen Linienanteile mit einer einzigen Lorentzlinie anpassen und von der interessierenden breiten Linie abziehen kann.

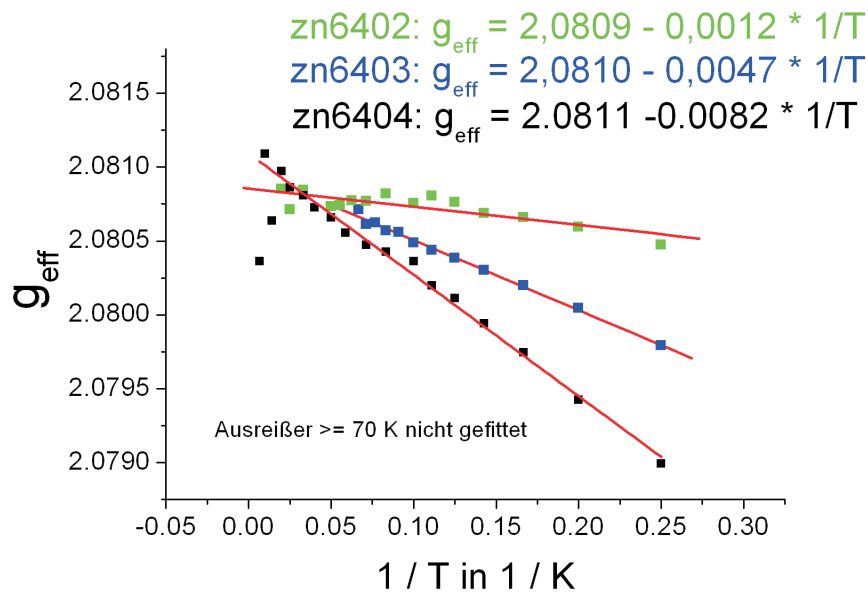
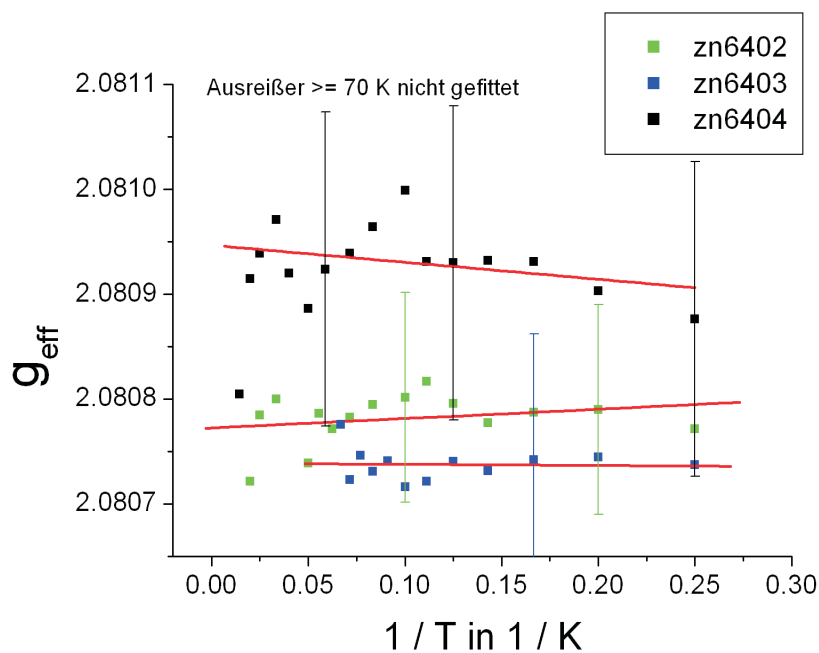


Abbildung 5.16: Lagen der breiten Linienanteile, ausgedrückt in effektiven  $g$ -Faktoren; unten: schmale Linienanteile



Dass dieses Vorgehen einigermaßen brauchbar funktioniert, kann man am Temperaturverlauf der Linienlagen in Abbildung 5.16 sehen. Diese sind separat für den schmalen und den breiten Anteil einer bestimmten Hyperfeinstrukturlinie aufgetragen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit ist die Linienposition formal als g-Faktor angegeben. Man erkennt, dass die Lage der breiten Linie sich in allen drei Proben mit der Temperatur verschiebt, wobei diese Verschiebung linear in  $1/T$  ist. Eindeutig besitzt die Probe zn6404 ohne Galliumdotierung die größte Verschiebung, die schon mit bloßem Auge in Abbildung 5.15 erkennbar ist. Bei der Probe zn6402 mit der höchsten Galliumdotierung ist der Effekt am kleinsten - allerdings immer noch deutlich größer als die Variationen im g-Faktor der schmalen Linie. Diese Tatsache gibt eine erste Rechtfertigung für die Verwendung des vereinfachten Zwei-Linien-Modells.

Die Flächen beider Komponenten zeigen ein Curie-Verhalten. In den folgenden Abbildungen sind die Daten umskaliert, so dass die Flächenverhältnisse nicht real wiedergegeben werden; dazu wäre ohnehin eine Kalibrierung erforderlich.

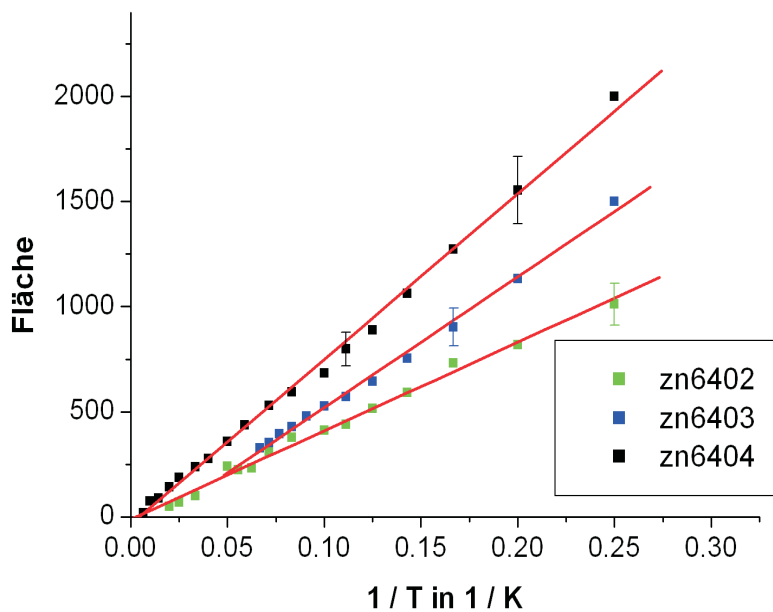


Abbildung 5.17: Curieverhalten der breiten Linienanteile



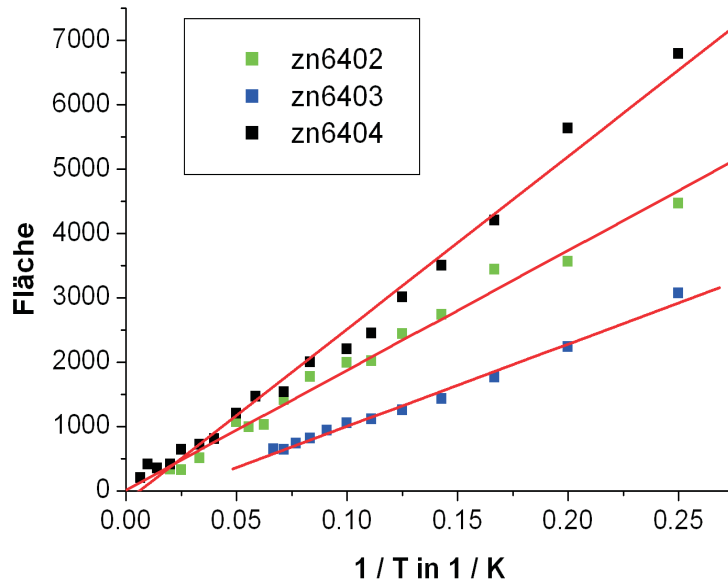


Abbildung 5.18: Curieverhalten der schmalen Linienanteile

Grundsätzlich ist das Auftreten einer temperaturabhängigen Linienverschiebung nicht überraschend. Das lokale Magnetfeld, welches für die Linienlage verantwortlich ist, unterscheidet sich vom makroskopischen Magnetfeld, da die Probe im äußeren Feld magnetisiert wird. Man kann davon ausgehen, dass die Suszeptibilität der implantierten Schicht praktisch ausschließlich von den Manganionen herrührt. Die Donatoren haben nur einen Spin von  $\frac{1}{2}$  und besäßen daher nach Gleichung 2.4 selbst bei gleicher Konzentration nur einen Anteil von 8% an der gesamten Magnetisierung. Sie werden daher für das Folgende vernachlässigt.

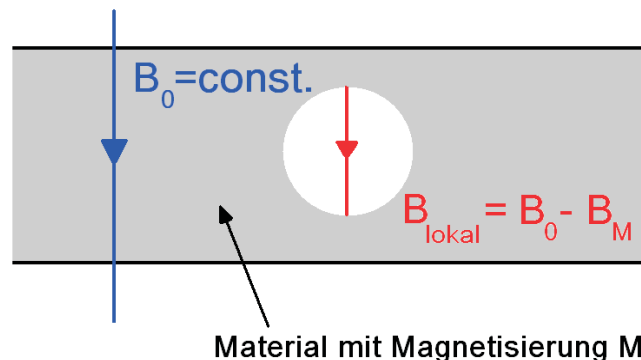


Abbildung 5.19: Überlegung zum Entmagnetisierungsfaktor

Das lokale Magnetfeld am Ort eines Ions  $i$  im Kristall lässt sich aus einem makroskopischen und einem mikroskopischen Anteil zusammensetzen. Das makroskopische Feld in der Probe ist nach Abbildung 5.19 in der Orientierung  $\theta = 0^\circ$  gleich dem von außen angelegten Feld. Dieses gemittelte Feld ist für das Ion aber nicht relevant. Man erhält das wirkliche mikroskopische Feld, indem man sich wie abgebildet eine makroskopische Kugel aus dem Material ausgeschnitten denkt. Das lokale Magnetfeld  $\vec{B}_{\text{lokal}}$  setzt sich zusammen aus dem dann noch wirkenden makroskopischen Feld und dem mikroskopischen Feld der Dipolmomente  $\vec{m}_j$ , die sich in der Kugel befinden:

$$\vec{B}_{i,\text{lokal}} = \vec{B}_0 - \frac{2}{3}\mu_0\chi\vec{B}_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_j \frac{3\hat{r}_{ij}(\vec{m}_j \cdot \hat{r}_{ij}) - \vec{m}_j}{r_{ij}^3} \quad (5.14)$$

Die Ausrichtung der magnetischen Momente  $\vec{m}_j$  wird ebenfalls vom Feld  $B_0$  bestimmt. Außerdem soll über  $i$  gemittelt werden, d. h. die Summe läuft über alle Zinkplätze und wird dafür mit dem Bruchteil  $f$  multipliziert, dem Anteil der durch Manganionen besetzten Plätze. In erster Ordnung in der Suszeptibilität ergibt sich damit der Ausdruck

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \cdot \left[ 1 + \left( -\frac{2}{3}\mu_0 n + \frac{\mu_0}{4\pi} f \sum_j \frac{3\hat{r}_j(\hat{m} \cdot \hat{r}_j) - \hat{m}}{r_j^3} \right) \cdot \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \right] \quad (5.15)$$

Der Einheitsvektor  $\hat{m}$  zeigt in Richtung von  $\vec{B}_0$ ,  $n$  ist die Anzahldichte der paramagnetischen Ionen. Rechnet man die Gittersumme mit dem Computer aus, so erhält man für das lokale Feld

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \cdot \left( 1 - \frac{2,55 f}{T/K} + \frac{0,029 f}{T/K} \right) = \vec{B}_0 \cdot \left( 1 - \frac{2,52 f}{T/K} \right) \quad (5.16)$$

Für die Proben zn6402-04 ist  $f=0,0024$ ; damit sollte die Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Faktors

$$g_{\text{eff}}(T) = g_0 - 0,0126 \frac{1}{T/K} \quad (5.17)$$

lauten mit  $g_0 \approx 2,08$ .

Der berechnete Wert ist betragsmäßig größer als alle drei gemessenen, vgl. Abbildung 5.16. Außerdem erklärt die Rechnung nicht die offensichtlichen Unterschiede zwischen den Proben, die mit der Galliumdotierung zusammenhängen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass man hier die Kopplung zwischen Donatoren und Manganionen direkt beobachtet: Die Donatoren könnten, in Analogie zur Knight-Verschiebung bei Kernen [Slichter 1990], den  $g$ -Faktor des Mangans durch die Austauschwechselwirkung erhöhen. Diese Verschiebung wäre ebenfalls proportional zu  $1/T$  und zeigte im Fall einer ferromagnetischen Wechselwirkung in die richtige Richtung. Allerdings müsste sie proportional zur Suszeptibilität der Leitungselektronen sein, und es wäre verwunderlich, wenn die zehnfache Anzahl an Donatoren in der Probe zn6402 gegenüber zn6403

sich nicht in einer zehnfachen Änderung des g-Faktors niederschlagen würde. Die Steigungen in Abbildung 5.16 scheinen vielmehr bei hoher Galliumdotierung gegen Null zu gehen, nicht über Null hinaus zu positiven Werten. Außerdem müsste dann bei der Probe zn6408 die Verschiebung ungefähr so groß sein wie bei zn6404 (was nicht der Fall ist), nur mit anderem Vorzeichen, denn bei der geringen Mangankonzentration von zn6408 spielt die Entmagnetisierung keine Rolle mehr. Statt dessen wird das Ergebnis als ein Indiz dafür gewertet, dass die Donatoren die Konzentration an paramagnetischen Ionen herabsetzen.

## 5.8 Temperaturabhängigkeit der Manganlinien

In den ersten zwei Abschnitten werden Überlegungen zur temperaturabhängigen ESR-Linienform des Mangans in den drei Proben zn6402, zn6403 und zn6404 zusammengefasst, die auch für die Interpretation der anderen Messungen von Bedeutung sind. Es folgt eine Zusammenstellung der Messergebnisse für die anderen Proben, mit Ausnahme der Serie 4 und der Probe zn6408, die aus dem Rahmen fallen und deswegen an anderer Stelle beschrieben sind.

### 5.8.1 Vergleich der Proben mit $10^{20}\text{cm}^{-3}$ Mangan

In den höher dotierten Proben zn6402-04 und zn9603 sind die Linienbreiten wesentlich größer als bei allen anderen. Das lässt darauf schließen, dass für implantierte Mangankonzentrationen von  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  und größer die Dipolverbreiterung entscheidend für die beobachtete Linienbreite ist, wie man es auch erwarten würde. Allerdings zeigen die Proben Abweichungen voneinander und vom rechnerischen Wert, die Hinweise auf die Wechselwirkung der Donatoren mit den implantierten Manganionen geben.

Alle untersuchten Proben zeigen ein deutliches Sättigungsverhalten. Daher ist es für eine Bestimmung und einen Vergleich der Linienbreiten notwendig, diese bei geringen Mikrowellenleistungen zu messen. Die in diesem Kapitel angegebenen Breiten wurden alle als asymptotische Werte von Sättigungsmessungen erhalten. Wo dies nicht möglich war, ist es entsprechend vermerkt. Außerdem wurden auch hier alle Messungen in der Stellung  $\theta = 0^\circ$  durchgeführt, wo kein Linienüberlapp stattfindet und vor allem die Verteilung im Feinstrukturparameter D möglichst wenig zur inhomogenen Linienbreite beiträgt. Folgende Linienbreiten ergaben sich für die Proben der Serie 2 mit  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  Mangan:

$$\begin{aligned}
 \text{zn6402 } (5 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}\text{Ga}): & \quad w_1 = 2,5 \text{ Gauß}^* \\
 \text{zn6403 } (5 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}\text{Ga}): & \quad w_1 = 4,0 \pm 0,5 \text{ Gauß} \\
 \text{zn6404 (kein Ga):} & \quad w_1 = 10,5 \pm 1 \text{ Gauß}
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

Bei dem mit \* gekennzeichneten Wert der Probe zn6402 handelt es sich nicht um einen asymptotischen Endwert, lediglich um den Durchschnitt aus den Messungen mit hohen

Dämpfungen (30 - 48 dB). Diese Sättigungsmessungen werden in Kapitel 5.9 noch diskutiert. Man erkennt, dass trotz der identischen Mangankonzentrationen die Linienbreiten unterschiedlich sind. Sie nehmen umso weiter ab, je höher die Konzentration an Galliumdonatoren ist.

### 5.8.2 Erklärung für den Verschmälerungseffekt

Nach Gleichung 4.37 kann man die zu erwartende Breite der Manganlinien für den Fall berechnen, dass nur Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen den Manganspins vorliegen. Die Gittersummen für Zinkoxid wurden mit dem Computer ausgewertet und betragen

$$\sum_k \left( \frac{1 - 3\gamma_{jk}^2}{r_{jk}^3} \right)^2 = 0,0117 \frac{1}{\text{Å}^6}$$

$$\sum_k \left( \frac{1 - 3\gamma_{jk}^2}{r_{jk}^3} \right)^4 = 8,88 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{Å}^{12}}$$

Setzt man diese Werte ein, erhält man für die erwartete Breite der Lorentzlinie

$$w_1 = 9,27 \cdot 10^3 \text{ Gauß} \cdot f \quad (5.19)$$

Mit  $f = 2,4 \cdot 10^{-3}$  für eine Mangankonzentration von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  erwartet man also eine Linienbreite von 22 Gauß. Alle gemessenen Werte liegen um mindestens die Hälfte darunter. Die Donatoren beeinflussen die Linienbreite erheblich, also liegt es nahe zu vermuten, dass eine indirekt über die Donator- bzw. Leitungselektronenzustände vermittelte Wechselwirkung die Manganionen koppelt.

Allerdings zeigt eine einfache Überlegung, dass eine Kopplung vieler Manganionen untereinander den Ergebnissen widerspricht. Zwar hat man keine exakte Theorie für den Zwischenbereich einer Austauschkopplung, die nicht mehr - wie in der Rechnung vom vorherigen Abschnitt - vernachlässigbar gegenüber der Hyperfeinaufspaltung ist, aber auch noch nicht in deren Größenordnung kommt (Extremfälle B und A). Man könnte sich also eine Situation vorstellen, in der die Austauschwechselwirkung die Manganlinien verschmälert, aber noch immer als klein gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung gelten kann. Die Ionen besitzen relativ lange Relaxationszeiten, man könnte sich also ein statisches Bild denken, in dem jedes Ion ein bestimmtes Feinstruktur- und Hyperfeinstrukturniveau besetzt und daher nur Ionen mit gleicher Kernspinorientierung und benachbarten elektronischen Magnetquantenzahlen gekoppelt werden. Allerdings müsste eine Wechselwirkung, die inhomogen verbreiterte Linien wie in der Messung auf ein Zehntel ihrer ursprünglichen Breite verschmälern kann, zehnmal so groß sein wie die inhomogene Linienbreite selbst und könnte damit keinesfalls klein gegen die Hyperfeinstruktur sein [Anderson 1953]. Eine Austauschwechselwirkung in dieser Größenordnung fiel unter den Fall A, für den wieder eine Theorie existiert [Anderson 1954].

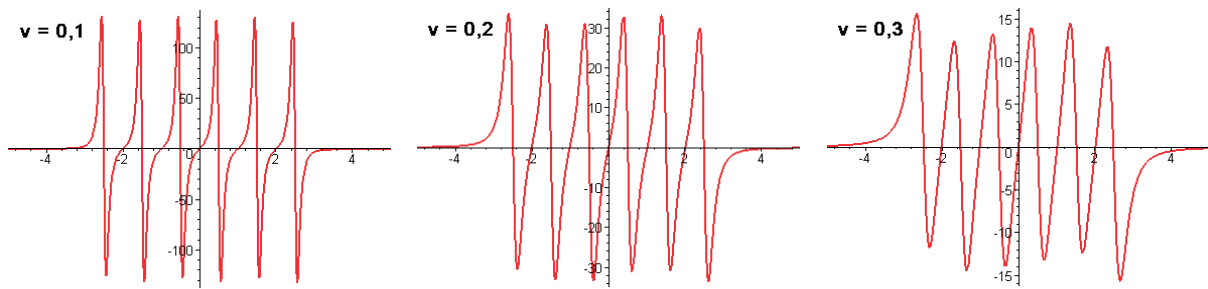


Abbildung 5.20: Austausch und Hyperfeinstruktur

In Abbildung 5.20 ist gezeigt, was für zunehmende Austauschwechselwirkung mit einem Hyperfein-Sextett ohne Feinstruktur passiert. Die Kurven wurden nach dem in [Anderson 1954] beschriebenen Verfahren analytisch berechnet. Der Parameter  $v$  bezeichnet hier das Verhältnis der Austauschkonstanten  $\tilde{A}$  zur Hyperfeinstrukturkonstanten  $A$ . Andersons Theorie zeigt, dass man sich die Austauschwechselwirkung für die Erklärung des Spektrums als statistischen Hüpfprozess der Elektronen zwischen den Zentren mit unterschiedlicher Kernspinorientierung vorstellen kann. Kommt die Frequenz der Platzwechsel dabei in die Größenordnung der Hyperfeinaufspaltung, sieht man eine Linienverbreiterung, außerdem rücken die Linien näher zusammen und verschmelzen für große Austauschfrequenzen sogar zu einer einzigen Lorentzlinie. Wichtig ist jedoch, dass die Linienverbreiterung im Widerspruch zur beobachteten Verschmälerung steht, die somit nicht in einfacher Weise auf eine Austauschwechselwirkung zwischen den paramagnetischen Zentren zurückgeführt werden kann.

Es wäre prinzipiell möglich, dass die Donatorelektronen auf irgendeine Weise von den Manganionen eingefangen werden. Der entstehende Zustand hätte einen anderen Gesamtspin, vermutlich 2, und würde zumindest nicht dasselbe Signal ergeben wie die Manganionen mit  $S = \frac{5}{2}$ . Man könnte sich auch Verbreiterungsmechanismen vorstellen, die das Signal schwer messbar machen. Eine solche Möglichkeit konnte allerdings aufgrund der Messungen an niedriger dotierten Proben ausgeschlossen werden, da dort das Signal bei Dotierung nicht schmaler und auch nicht schwächer wird. Außerdem müssten auch diese Zentren zur Dipolverbreiterung beitragen, die Linienbreite der übrigen Manganionen könnte nicht in dem beobachteten Ausmaß abnehmen.

Eine dritte Möglichkeit wurde Anfang der Achtziger Jahre diskutiert [de Biasi 1983] und gilt für den Fall, dass eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Zentren besteht. Ist sie stark genug, können zwei benachbarte Spins, die weit genug von den anderen entfernt sind, zu einem Singulett-Grundzustand koppeln. Dieser ist nicht paramagnetisch und trägt somit weder zum ESR-Signal noch zu dessen Verbreiterung etwas bei. Um die Komplexität des Problems zu reduzieren,

wird im zitierten Artikel ein Wechselwirkungsradius  $r_c$  eingeführt. Zwei Ionen, die sich näher kommen als  $r_c$ , werden als gekoppeltes Paar mit Singulett-Grundzustand betrachtet und entfallen als paramagnetische Zentren. Alle Ionen, die weiter als  $r_c$  von allen anderen entfernt liegen, zählen als paramagnetische Zentren. Die in Wirklichkeit kontinuierliche Verteilung der Wechselwirkung wird also durch eine stufenförmige ersetzt. Für exponentiell verlaufende Wechselwirkungen sollte diese Näherung einigermaßen gut funktionieren. Nach dieser Vereinfachung beträgt die Anteil der paramagnetischen Zentren an allen Zink-Gitterplätzen

$$f_c = f(1 - f)^{z(r_c)} \quad (5.20)$$

Hier bezeichnet  $z(r_c)$  die Anzahl von Zinkplätzen in einer Kugel vom Radius  $r_c$ . Für die Linienbreite erhält man denselben Ausdruck wie in Gleichung 4.37 mit  $f_c$  an Stelle von  $f$ , allerdings müssen die Summen jetzt auf diejenigen Gitterplätze eingeschränkt werden, die weiter als  $r_c$  vom Ursprung entfernt sind:

$$\delta = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \gamma^2 \frac{\pi}{18} \sqrt{\frac{5S(S+1)}{1 - 1/[3S(S+1)]}} f_c \cdot \left[ \sum_{k|r_{jk} > r_c} \left( \frac{1 - 3\gamma_{jk}^2}{r_{jk}^3} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \left[ \sum_{k|r_{jk} > r_c} \left( \frac{1 - 3\gamma_{jk}^2}{r_{jk}^3} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (5.21)$$

Abbildung 5.21 zeigt die nach dieser Formel berechnete Abhängigkeit der Linienbreite vom Wechselwirkungsradius  $r_c$ . Eingezeichnet sind auch die gemessenen Werte und die 22 Gauß-Linie für reine Dipolwechselwirkung. Die Stufen in der berechneten Kurve rühren von den verschiedenen Koordinationssphären des zentralen Ions her. Für einen kontinuierlichen Verlauf der Austauschwechselwirkung verschwinden sie. Man entnimmt dem Diagramm folgende Werte für die Reichweite der Wechselwirkung:

$r_c(\text{zn6404, keinGa})$	$= 3 - 6 \text{ \AA}$	(5.22)
$r_c(\text{zn6403, } 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{Ga})$	$= 12 - 13 \text{ \AA}$	
$r_c(\text{zn6402, } 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{Ga})$	$= 13 - 14 \text{ \AA}$	

Um die Gültigkeit der Theorie in den vorliegenden Fällen beurteilen zu können, ist es nötig, die Anzahl der Ionen abzuschätzen, die entweder isoliert oder in Zweierpaaren vorliegen. Wird die Anzahl der Cluster zu hoch, bei denen sich drei oder mehr Manganionen in der Wechselwirkungsreichweite befinden, gilt die Theorie nicht mehr ohne weitere Modifikationen.

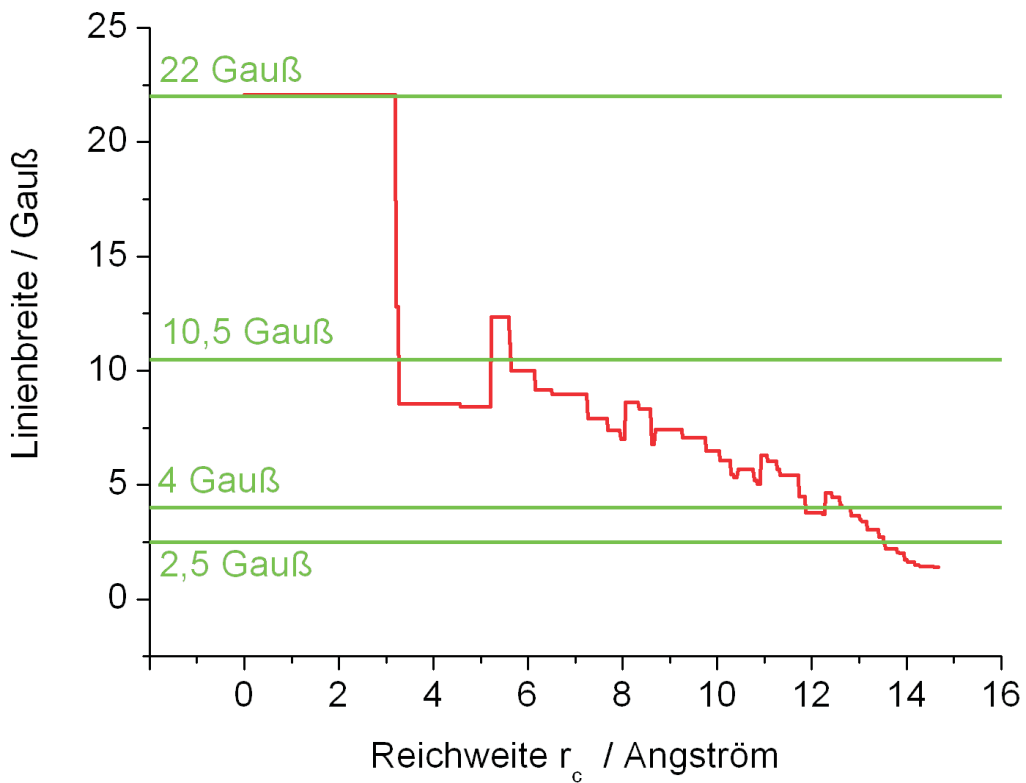


Abbildung 5.21: Linienbreite in ZnO:Mn bei antiferromagnetischer Mangan-Mangan-Wechselwirkung mit einer Reichweite  $r_c$  für  $f = 2,4 \cdot 10^{-3}$

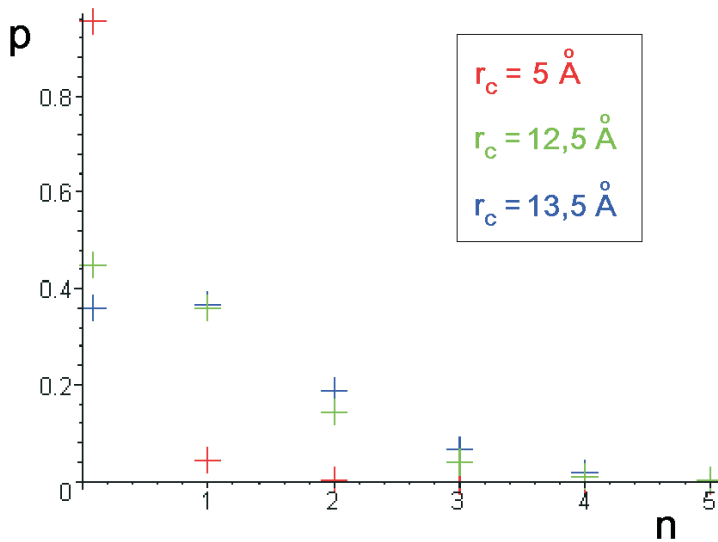


Abbildung 5.22: Wahrscheinlichkeit für  $n$  Nachbarn

In Abbildung 5.22 ist die Wahrscheinlichkeit dafür dargestellt, dass sich in einer Kugel vom Radius  $r_c$  um ein Manganion noch  $n$  weitere befinden. Sie berechnet sich nach der Binomialverteilung

$$p(n) = f^n \cdot (1 - f)^{z(r_c) - n} \cdot \binom{z(r_c)}{n} \quad (5.23)$$

Wie man erkennt, ist im Fall der Probe zn6404 mit  $r_c = 5\text{\AA}$  dieses Kriterium sicher erfüllt. Die zwei anderen Proben befinden sich wohl schon im Grenzbereich der Theorie, da die Wahrscheinlichkeit für zwei oder mehr Nachbarn bereits um 20% liegt. Allerdings sollten die Ergebnisse im Wesentlichen noch sinnvoll sein. An dieser Stelle sei aber nochmals erwähnt, dass für die Probe zn6402 der asymptotische Endwert der Linienbreite nicht ermittelt werden konnte, also der für  $r_c$  angegebene Wert nur eine untere Grenze ist.

Wenn sich effektiv weniger Spins in den galliumdotierten Proben befinden, sollte man das auch an der Fläche der nicht abgeleiteten ESR-Linie sehen, die proportional zur Suszeptibilität ist. Um die Konzentration an ESR-aktiven Manganionen zu bestimmen, muss man die unterschiedlichen Probengrößen und den Q-Faktor der jeweiligen Messung berücksichtigen. Absolute Messungen konnten leider mangels einer geeigneten Standardprobe nicht durchgeführt werden. In Tabelle 5.4 sind die gemessenen Konzentrationen in den Proben zn6402 und zn6404 als Vielfache der Konzentration in der Probe zn6403 eingetragen, außerdem die aus der Linienbreite und aus dem Entmagnetisierungsverhalten berechneten. Die Verschiebung des g-Faktors mit der Temperatur ist dabei ungefähr proportional zur Konzentration, da die Gittersumme und damit auch ihre Beschränkung auf Glieder mit  $r_{jk} > r_c$  nach Gleichung 5.16 nicht ins Gewicht fällt.

Tabelle 5.4: *Gemessene und berechnete Konzentrationsverhältnisse der paramagnetischen Zentren im Vergleich, zn6403 $\hat{=}$ 1*

Probe	gemessen	aus der Entmagnetisierung	aus der Linienbreite
zn6402	0,20	0,3	0,8
zn6404	2,2	1,8	2,1

Wie man sieht, stimmen die Werte bei der Probe zn6402 nicht überein. Dies ist aber nicht überraschend, da weder die asymptotische Linienbreite bestimmt werden konnte noch vermutlich die Theorie für die Linienbreite nach de Biasi ohne Weiteres angewandt werden kann, außerdem ist das Entmagnetisierungsfeld klein und der Fehler dementsprechend hoch. Weiterhin ist unklar, wieso der in Gleichung 5.17 angegebene Wert für die Verschiebung des g-Faktors mit der Temperatur zu hoch ist, insbesondere sollte die Verschiebung für die Probe zn6404 nur um etwa 5% davon nach unten abweichen, wenn man die reduzierte Suszeptibilität mit einrechnet.



### 5.8.3 Vorschlag für den Mechanismus der antiferromagnetischen Wechselwirkung

In den vorangegangenen Messungen waren Auswirkungen der n-Dotierung auf die Manganspektren zu sehen, die in den Proben zn6402, zn6403 und zn6404 nur mit Hilfe einer dotierungsabhängigen, antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Manganiolen erklärt werden konnten. Die Reichweite der Wechselwirkung wurde für die verschiedenen Dotierungen abgeschätzt und liegt bei bis zu 14 Angström.

Als Mechanismen scheiden Superaustausch und die Bloembergen-Rowland-Wechselwirkung aus, denn sie sind nicht von der n-Dotierung abhängig. Man könnte vermuten, dass die RKKY-Wechselwirkung in der Probe zn6402 mit ihrer hohen Galliumdotierung von  $5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  eine Rolle spielt. Die Messungen in Kapitel 6 deuten auf Abweichungen vom Curie-Gesetz in der Proben zn6401 hin, in der die Galliumkonzentration genauso hoch ist, lassen allerdings keinen eindeutigen Schluss auf ein entartetes Elektronensystem zu. Die Probe zn3524 mit einer höheren Dotierung zeigt sogar ein eindeutiges Curie-Verhalten, die Ladungsträger frieren bei niedrigen Temperaturen aus. Dagegen kann man als sicher annehmen, dass in der Probe zn6403 mit einer Galliumdotierung von nur  $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  kein entartetes Elektronensystem vorliegt, denn aus Transportmessungen weiß man, dass die Leitungselektronenkonzentration bei Raumtemperatur in der Regel allerhöchstens ein Drittel der Galliumkonzentration beträgt<sup>8</sup> (Gruppe Waag, Ulm). Also stellt sich die Frage, welcher Mechanismus die Wechselwirkung vermittelt.

In Kapitel 4.1.3 wurden die RKKY-Wechselwirkung sowie die Bloembergen-Rowland-Wechselwirkung als zwei gängige Mechanismen für indirekt vermittelten Austausch vorgestellt. Beide sind Prozesse zweiter Ordnung, bei denen ein Elektron in ein unbesetztes Niveau des Leitungsbands angeregt wird. Im einen Fall stammt es aus dem Valenzband, im anderen aus einem besetzten Niveau im Leitungsband. Die als Störung betrachteten Austauschsterme vermischen stets nur zwei Zustände: Das ungestörte Ausgangsniveau des Elektrons und das virtuelle Niveau, in welches sie angeregt werden. Liegen nur Donatorenzustände vor, die nicht mit dem Leitungsband verschmolzen sind, besitzt der Festkörper also kein entartetes Elektronensystem, kommt die RKKY-Wechselwirkung in der vorgestellten Form zum Erliegen. Jedoch sollte es in Analogie möglich sein, dass auch die Elektronen der lokalisierten Donatoren virtuell ins Leitungsband angeregt werden können. Die beiden verwandten Mechanismen, RKKY- und Bloembergen-Rowland-Wechselwirkung, machen an keiner Stelle davon Gebrauch, dass sich der ungestörte Ausgangszustand des vermittelnden Elektrons in einem entarteten Band befindet.

Bevor die Donatorenzustände mit dem Leitungsband verschmelzen, bildet sich ein „Donatoren-Störstellenband“ heraus, das noch durch eine Energielücke vom Leitungsband getrennt ist. Da die Donatoren nicht periodisch angeordnet sind, handelt es sich nicht um ein Band im strengen Sinne, da das Bloch-Theorem nicht anwendbar ist.

<sup>8</sup>Der Mott-Übergang in ZnO wird bei ca.  $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  bis  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  erwartet, vgl. z. B. [Reiser 1998].

Die Breite des Bandes ist bestimmt von den gegenseitigen Austauschintegralen der Donatorenzustände. Anfang des letzten Jahres wurde von Dugaev [Dugaev 2003] ein Mechanismus für den Austausch in mangandotierten III-V-Halbleitern vorgeschlagen. Dort bildet Mangan einen Akzeptor. Eine indirekt vermittelte Austauschwechselwirkung kann dadurch zustande kommen, dass Löcher aus den Akzeptorzuständen virtuell ins Valenzband angeregt werden. Dugaev nimmt an, dass jedes Manganion nur mit seinem eigenen Akzeptorzustand wechselwirkt, so dass die indirekt vermittelte Wechselwirkung proportional ist zum Überlappintegral der Akzeptorzustände.

Einige Abschätzungen sollen die hier vorliegende Situation verdeutlichen: Der Donatorenradius beträgt mit  $\epsilon_r = 9$  und  $m_e = 0,28 m_0$  etwa 17 Ångström. Typische Donatorenabstände bei einer realistisch geschätzten Konzentration von  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  für die Probe zn6403 liegen um 100 Å, also beim sechsfachen Donatorenradius. Bei einer Mangankonzentration von  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  sind zwei Manganatome typischerweise 22 Å voneinander entfernt. Der Abstand eines Manganions zum nächsten Donator ist also normalerweise etwa fünfmal so groß wie zum nächsten Manganion.

Auch zwischen Donatoren- und Manganzuständen führt die elektrostatische Wechselwirkung zu Austauschintegralen, die wegen der Ähnlichkeit der Wellenfunktionen ähnlich groß sein sollten wie zwischen Leitungsbandzuständen und Manganzuständen, falls die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Donatorelektrons am Manganort auch den gleichen Wert besitzt. Nimmt man an, dass sie gegenüber den Austauschintegralen der Donatoren untereinander dominieren, kann in erster Näherung nur zwischen zwei Manganionen eine Wechselwirkung zustande kommen, die sich unter derselben Donatorwellenfunktion befinden. Der Spin-Hamiltonoperator der Austauschwechselwirkung für ein solches System lautet (mit den  $J_i$  in der Einheit  $\text{J} \cdot \text{m}^3$ )

$$\hat{H}_A = \sum_{i=1,2} J_i \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \frac{\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2} \quad (5.24)$$

$\mathbf{r}$  bezeichnet den Ortsoperator des Donatorelektrons mit Spin  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{r}_i$  die festen Koordinaten der Manganionen (mit Spins  $\mathbf{I}_i$ ), deren Ausdehnung vereinfacht gegenüber den Donatoren als sehr klein angenommen wird. Eine Wechselwirkung kommt daher nur am Ort der Manganionen zustande, weshalb die Deltafunktion eingeführt werden muss.  $J_i$  bezeichnet die zwei Austauschkonstanten, die proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Donatorelektrons am jeweiligen Ort  $\mathbf{r}_i$  sind. Die Wellenfunktionen des Leitungsbandes sind  $|\mathbf{k}\mathbf{m}\rangle := u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|m\rangle$ , die des Donators lautet  $|\mathbf{d}\mathbf{m}\rangle := u_0(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})|m\rangle$ .  $\phi$  bezeichnet die Lösung der effektiven Schrödingergleichung 4.6,  $\mathbf{R}$  ist der Ort des Galliumkerns. Die Energien bezüglich der Leitungsbandkante sind  $E_{\mathbf{k}} := \hbar^2 k^2 / 2m_e$  bzw.  $E_d$ . Ein effektiver Hamiltonoperator in 2. Ordnung der Störungstheorie für die beiden Manganspins kann berechnet werden, indem man über die Zustände des Donatorelektrons mittelt. Die Rechnung folgt im Wesentlichen

der von Bloembergen [Bloembergen 1955]:

$$\tilde{H}_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{m}', \mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{d}\mathbf{m} | \hat{H}_A | \mathbf{k}\mathbf{m}' \rangle \langle \mathbf{k}\mathbf{m}' | \hat{H}_A | \mathbf{d}\mathbf{m} \rangle}{E_d - E_{\mathbf{k}}} \quad (5.25)$$

Behält man nur Austauschsterme, setzt  $\hat{H}_A$  ein und summiert über  $\mathbf{m}'$ , erhält man

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{k}} [u_0^*(\mathbf{r}_1) \phi^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} u_0(\mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) \\ & J_1 J_2 \left\langle \mathbf{m} \left| \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2} \frac{\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2} \right| \mathbf{m} \right\rangle + \text{c.c.} \right] \cdot \frac{1}{E_d - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_e} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Falls die Wellenfunktionen mit Ausnahme der Exponentialfaktoren im  $\mathbf{k}$ -Raum nur schwach winkelabhängig sind, wie man oft annimmt, kann der Ausdruck  $u_0^*(\mathbf{r}_1) \phi^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1) u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_2) u_0(\mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})$  durch ein geeignetes Mittel über den  $\mathbf{k}$ -Raum ersetzt werden, das in Analogie zu [Bloembergen 1955] mit  $\Delta^2$  bezeichnet werden soll. Diese Größe besitzt die Einheit  $\text{m}^{-3}$  statt  $\text{m}^{-6}$ , vergleiche dazu die Fußnote auf Seite 22.

Es ist

$$\left\langle \mathbf{m} \left| \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2} \frac{\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2} \right| \mathbf{m} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{\hbar^2}, \quad (5.27)$$

so dass lediglich eine Integration über den  $\mathbf{k}$ -Raum übrigbleibt, die mit Hilfe des Residuensatzes in Kugelkoordinaten ausgeführt werden kann und in Anhang D dargestellt ist. Das Ergebnis lautet

$$H_{\text{eff}}^{(2)} = -J_1 J_2 \frac{\text{Re}(\Delta^2) m_e}{2\pi r_{12} \hbar^2} e^{-r_{12} \sqrt{-2m_e E_d / \hbar^2}} \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{\hbar^2} \quad (5.28)$$

$r_{12}$  bezeichnet den Abstand zwischen den beiden Manganionen. Erwartungsgemäß erhält man, wie auch in [Dugaev 2003], den Exponentialfaktor der Bloembergen-Rowland-Wechselwirkung, da die Elektronen über eine Energielücke angeregt werden müssen. Allerdings steht statt der Bandlücke die Donatortiefe  $-E_d$  ( $E_d < 0$ ) unter der Wurzel, also ist die Reichweite wesentlich größer, hier etwa 17 Å. In Wirklichkeit wird sie also schon durch die Ausdehnung der Donatorwellenfunktion von ebenfalls 17 Å begrenzt, die in die Austauschkonstanten eingeht. Dies könnte erklären, warum die nach der de Biasi-Theorie berechneten Wechselwirkungsradien nur langsam mit der Galliumkonzentration steigen und in der Gegend von 13 Å liegen. Man müsste jedoch das Vorzeichen von  $\text{Re}(\Delta^2)$  kennen, das durch die pauschale Mittelung verloren ging. Prozesse, bei denen der Austausch zwischen den einzelnen Donatoren eine Rolle spielt, müssten ebenfalls mit einbezogen werden.

### 5.8.4 Linienbreiten der undotierten Proben

Das folgende Diagramm gibt eine graphische Übersicht über die Linienbreiten aller derjenigen Proben, bei denen nur Mangan implantiert wurde. Es liegt also jeweils nur die intrinsische n-Dotierung vor. Eine vollständige Übersicht über alle gemessenen Linienbreiten befindet sich im Anhang B.

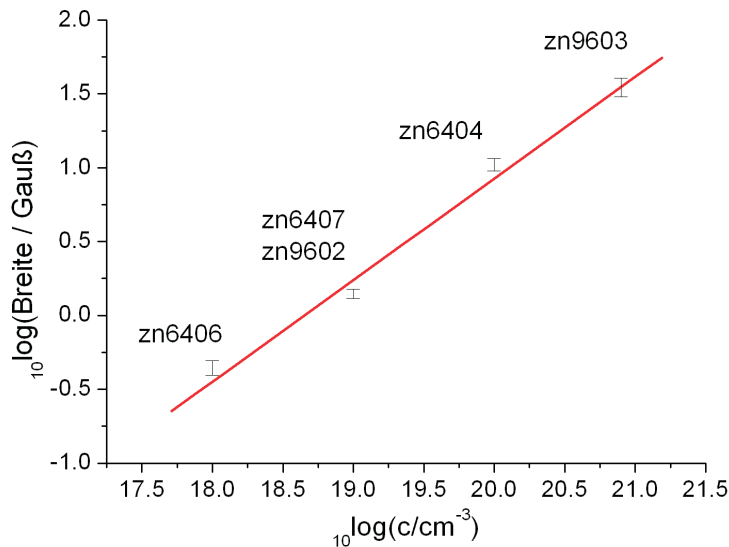


Abbildung 5.23: *Linienbreiten der Proben ohne Gallium*

Die Messwerte liegen in der doppelt logarithmischen Auftragung in etwa auf einer Geraden mit der Steigung  $0,7 \pm 0,1$ . Erwartet würde nach Formel 5.21 ein Wert von 1 - allerdings nur, falls überhaupt keine Donatoren in den Proben sind, eine unrealistische Annahme. Die intrinsische Dotierung reicht, wie auch die Rechnung im letzten Abschnitt nahe legt, bei den Proben mit höherer Mangankonzentration für eine Verschmälerung bereits aus, weshalb die Linienbreite nicht linear mit der implantierten Mangankonzentration zunimmt. Zumindest in der Probe zn6406 mit nur  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  Mangan dürfte dieser Effekt jedoch keine Rolle mehr spielen. Die Linienbreite liegt bei 0,44 Gauß, während man einen Wert von 0,22 Gauß durch Dipolverbreiterung erwarten würde. Zur Erklärung der höheren Linienbreite siehe Kapitel 7.1. Leider kann aus den wenigen Punkten im Diagramm kein Schluß über die Gültigkeit der Formel 5.21 gezogen werden, da die Breite bei  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  Mangan wohl nicht alleine durch die Dipolverbreiterung bestimmt ist und die Theorie bei der hohen Konzentration von  $8 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  in der Probe zn9603 bereits nicht mehr ohne Einschränkung gültig ist. Außerdem ist der Wert für  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  nur eine Obergrenze, sollte allerdings recht nahe am wahren Wert liegen.

### 5.8.5 Temperaturabhängigkeit der anderen Proben

Die Probe **zn6407** ( $10^{19}\text{cm}^{-3}\text{Mn}$ , kein Gallium) besitzt im Prinzip noch eine genügend hohe Mangankonzentration, um eine temperaturabhängige Verschiebung der Linie durch die Entmagnetisierung zu beobachten. Die Fläche unter der Linie zeigt ein Curieverhalten, wie es auch bei allen anderen Proben ohne Abweichungen beobachtet wurde (selbst bei der Probe zn9603 mit etwa 2 Prozent Mangananteil auf den Zinkplätzen). Auch die Hyperfeinlinien der Probe zn6407 mussten mit zwei Lorentzlinien angepasst werden, um eine gute Übereinstimmung zu erhalten. Da die beiden Linien aber bereits sehr ähnliche Breiten besitzen, konnte bereits kein verlässlicher Wert für die Linienverschiebung mehr ermittelt werden. Eine Anpassung an die relativ weit streuenden Messwerte ergab den Wert  $-6 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{T/K}}$ . Erwartet würde ein Zehntel des in Formel 5.17 gegebenen Wertes, d. h. etwa das Doppelte der Messung. Eine Temperaturabhängigkeit der Linienbreite konnte nicht festgestellt werden<sup>9</sup>. Bei der nominell gleich implantierten Probe **zn9602** ergab sich dieselbe Linienbreite, auch hier tritt keine Temperaturabhängigkeit auf. Aus nicht bekannten Gründen war das Signal-Rausch-Verhältnis bei dieser Probe besonders schlecht, wohingegen die Probe zn6407 eines der am besten messbaren Signale zeigte. Daher konnten die Linien der Probe zn9602 mit nur einer einzigen Lorentzlinie ohne Dispersionsanteil angepasst werden. Eine Verschiebung dieser Linie mit der Temperatur war nicht auszumachen, konnte aber auch nicht mit der nötigen Genauigkeit ausgeschlossen werden. Untersuchungen der Gruppe Waag in Ulm ergaben, dass die Schichtqualität der Serie 1 sehr schlecht ist, so dass vermutlich nur in Teilbereichen ein ausreichend gutes Material vorliegt. Dies könnte die geringere Signalintensität bei trotzdem identischer Linienbreite erklären.

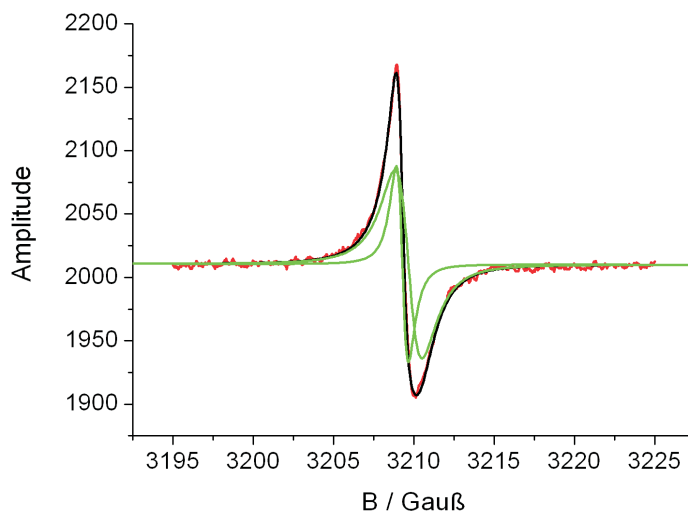


Abbildung 5.24: Linienform der Probe zn6407 bei 40 dB, 4 K und 9,351 GHz. Der schmale Linienanteil an der Gesamtfläche beträgt etwa 20%.

<sup>9</sup>Bei allen Proben schien die Breite mit steigender Temperatur leicht abzunehmen, die Abnahme lag aber stets innerhalb der Fehlergrenzen

Für die vier niedrig dotierten Proben **zn6406**, **zn3521**, **zn3522** und **zn3523** mit  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mangan war das Signal-Rausch-Verhältnis bereits sehr ungünstig, so dass die Temperaturabhängigkeit nur im Bereich von 4 bis 10 Kelvin untersucht werden konnte. In diesem Bereich konnte keine Abweichung der Linienlagen von mehr als 0,1 Gauß für die Proben der Serie 5 festgestellt werden, weder in Abhängigkeit von der Temperatur noch von Probe zu Probe. Da die Messgenauigkeit aufgrund des schwachen Signals trotz der schmalen Linien ebenfalls 0,1 Gauß beträgt, ist also keine messbare Verschiebung vorhanden. Für die Probe zn6406 weichen die Werte davon um etwa 0,2 Gauß nach oben ab und bleiben über der Temperatur ebenfalls konstant. Die Abweichung ist jedoch immer noch sehr klein und kann nicht ohne Weiteres gedeutet werden. Man kann vermuten, dass die in der Serie 5 kompensierten Donatoren eine Rolle spielen. Die Linienbreiten sind ähnlich und liegen um 0,5 Gauß. Innerhalb der Serie 5 nehmen sie mit wachsender Galliumdotierung ab, wobei der Effekt bei der niedrigen Mangankonzentration kaum durch die Hypothese der antiferromagnetischen Paarbildung gerechtfertigt werden kann. Die Linienbreite dürfte weiterhin nicht ausschließlich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen sein (Kapitel 7.1).

## 5.9 Sättigung der Manganlinien

In allen Proben (bis auf zn9603) war ein starkes Sättigungsverhalten der Manganlinien zu beobachten. Dies ist angesichts der schmalen Linien in den niedrig dotierten Proben zu erwarten, allerdings kann selbst deren Linienbreite nicht durch die Spin-Gitter-Relaxation bestimmt sein, wie aus den folgenden Sättigungsmessungen hervorgeht. Eine Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit aus den Messungen war nicht möglich: Bisher wurde keine Theorie entwickelt, welche die Berechnung der Linienbreite unter starken Sättigungsbedingungen ermöglicht, wenn gleichzeitig Feinstruktur- und Hyperfeinstrukturaufspaltungen wirksam sind. Auf die dabei auftretenden Probleme geht der letzte Unterabschnitt kurz ein.

### 5.9.1 Einfluss der Modulationsfrequenz

An allen Proben war ein mehr oder weniger starker Einfluss der Zeeman-Modulationsfrequenz auf die Linienform zu beobachten. Dieser Effekt deutet darauf hin, dass nicht alle Relaxationsvorgänge in der Probe deutlich schneller sein können als die Periodendauer der Modulation, da andernfalls die Magnetisierung quasistationär dem momentanen magnetischen Feld folgen könnte.

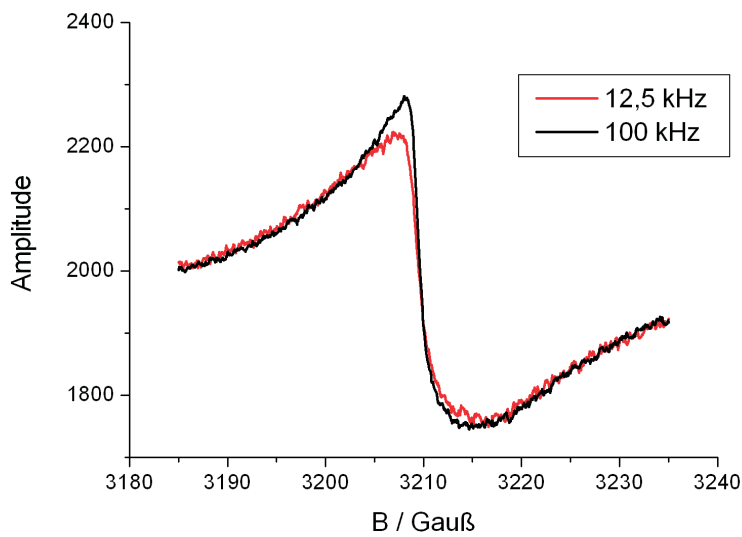


Abbildung 5.25: Veränderung der Linienform in der Probe zn6403 mit der Modulationsfrequenz bei 10 dB Dämpfung und 4 Kelvin

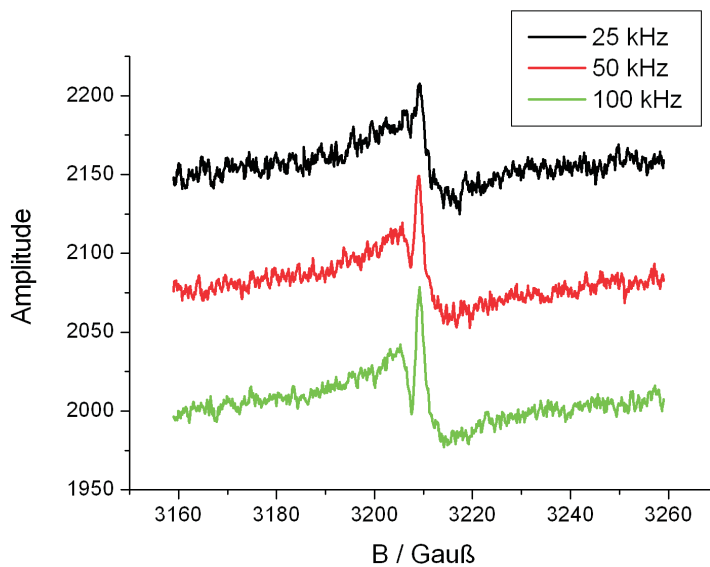


Abbildung 5.26: Änderung der gegenseitigen Phasenlage für die unterschiedlichen Linienkomponenten in der Probe zn6402 bei 4 Kelvin und 10 dB Dämpfung, abhängig von der Modulationsfrequenz. Der Lock-in-Verstärker ist etwa um 90 Grad außer Phase gestellt.

In Abbildung 5.26 sieht man, dass die Phasenlage des schmalen Linienanteils in der Probe zn6402 sich vom breiten Anteil unterscheidet, da beide bei unterschiedlichen Lock-in-Phasen ihren Nulldurchgang haben: Die eine ist bereits invertiert, während die andere ihren Nulldurchgang noch nicht erreicht hat. Der Effekt konnte auch an den Proben zn6403 und zn6404 beobachtet werden, wo er selbst bei optimal eingestellter Lock-in-Phase zu Abweichungen der Linienform führte, was bei der Probe zn6402 nicht der Fall war (vgl. Abbildung 5.25). Auch die niedriger implantierten Proben zeigten solche Effekte. Um sie möglichst auszuschalten, wurden alle Messungen bei einer Modulationsfrequenz von 25 kHz durchgeführt. Bei diesem Wert und darunter änderten sich die Spektren der höher dotierten Proben ( $\geq 10^{19}\text{cm}^{-3}$  Mangan) nicht mehr. Bei noch niedrigeren Frequenzen nimmt aufgrund des  $\frac{1}{f}$ -Terms in Gleichung 3.9 das Rauschen so stark zu, dass die Auswertung bereits beeinträchtigt wird. Aus diesem Grund konnte bei den mit  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mangan implantierten Proben nicht ausgeschlossen werden, dass sich auch unterhalb der Modulationsfrequenz von 25 kHz noch etwas an der Linienform ändert.

### 5.9.2 Ergebnisse der Sättigungsmessungen

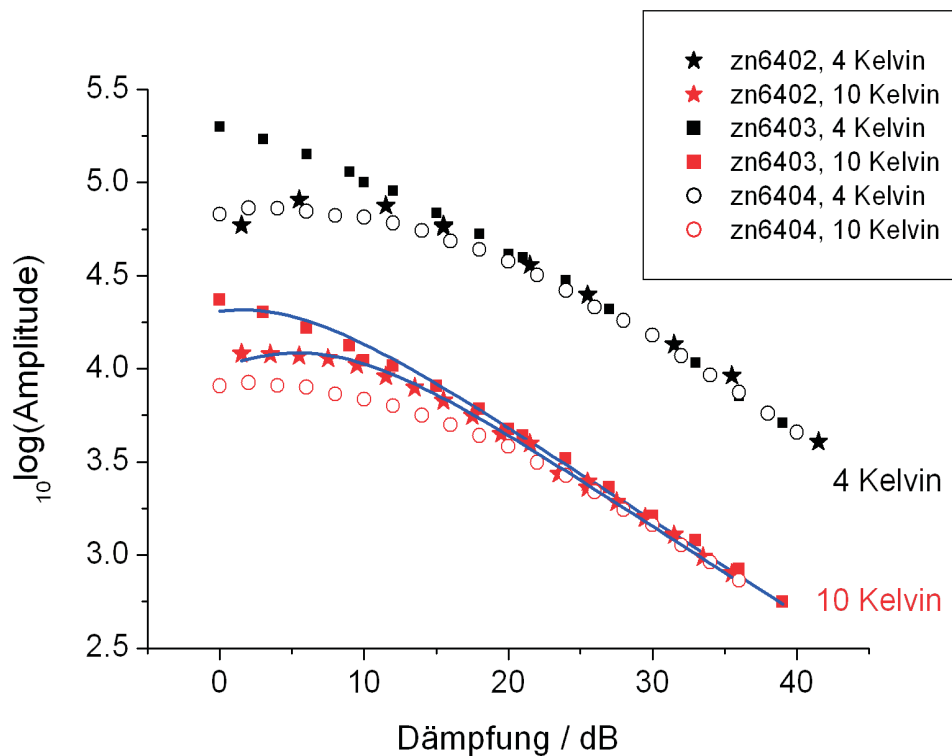


Abbildung 5.27: Leistungsabhängigkeit der Linienamplitude. Zum besseren Vergleich sind die Kurven aufeinander geschoben. Die blaue Kurven sind nach Formel 2.8 angepasst (zn6402:  $5 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$  Ga; zn6403:  $5 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$  Ga; zn6404: kein Ga)



Wie man aus der Abbildung sieht, zeigen die drei Proben der Serie 2, die mit  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  Mangan dotiert sind, trotz ihrer teilweise großen Linienbreite ein deutliches Sättigungsverhalten. Es ist kein Unterschied zwischen den Messungen bei 4 Kelvin und bei 10 Kelvin auszumachen. In Abbildung 5.27 ist wie auch in den anderen leistungsabhängigen Messungen die Dezibel-Angabe auf denselben Q-Faktor von 2600 umgerechnet, allerdings betrug die Korrektur nirgends mehr als 1,5 dB.

Am ausgeprägtesten ist die Sättigung bei der Probe zn6404, die im Unterschied zu den anderen beiden keine Galliumdotierung enthält. Man muss bei diesem Vergleich die unterschiedlichen Linienbreiten berücksichtigen, allerdings weichen die Amplitudenwerte dieser Probe auch so am weitesten von einer Geraden mit der Steigung -0,05 ab, wie sie für ungesättigte Linien erwartet wird. Zusätzlich weist sie auch noch die größte Linienbreite von den drei Proben auf, besitzt also sicher bei weitem die längste longitudinale Relaxationszeit  $T_1$ . Die Kurven der zwei anderen Proben lassen sich probenhalber nach Formel 2.8 anpassen, nach Berücksichtigung der Linienbreite erhält man formal zwei fast gleiche Relaxationszeiten  $T_1$ . Allerdings darf dies nur als grobe Richtlinie gelten, da Formel 2.8 eigentlich nur für Linien ohne Feinstruktur oder Hyperfeinstruktur gilt und für die Erklärung der Linienbreiten komplett versagt. Deren Verlauf ist in den folgenden Diagrammen in normaler sowie in logarithmischer Auftragung dargestellt:

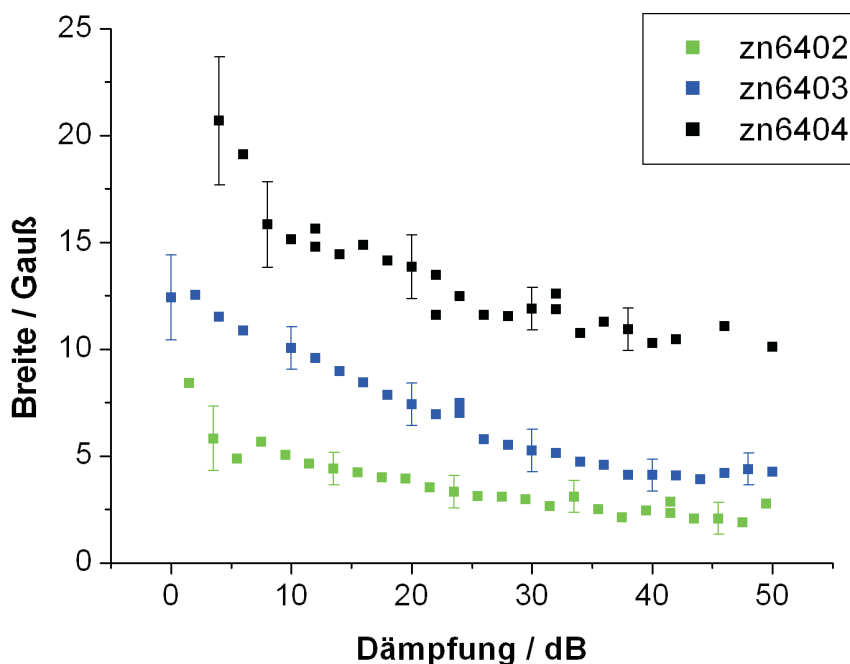


Abbildung 5.28: Leistungsabhängigkeit der Linienbreite bei 4 K (breite Anteile)

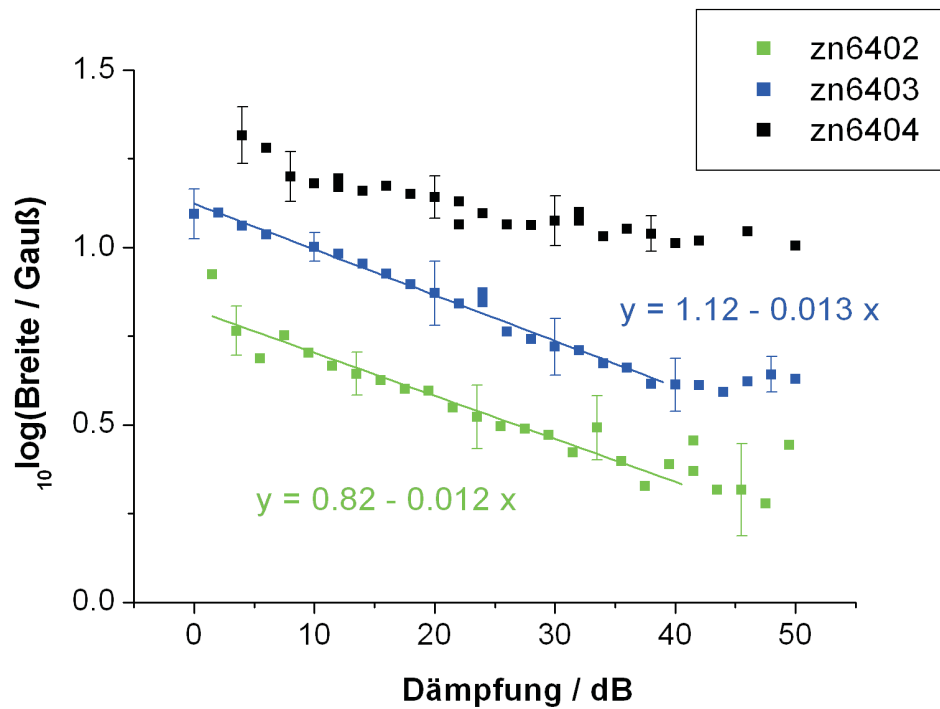


Abbildung 5.29: Leistungsabhängigkeit der Linienbreite bei 4 K, logarithmisch

Nach Formel 2.8, die aus den Bloch-Gleichungen hergeleitet wurde, müsste die Linienbreite bei genügend hohen Mikrowellenleistungen proportional zum  $B_1$ -Feld werden. Man erwartet also, dass für kleine Dämpfungen asymptotische Geraden der Steigung  $-0,05$  in der logarithmischen Auftragung auftreten (man beachte den Faktor 10 in der Definition der Einheit dB). Bei den galliumdotierten Proben zn6402 und zn6403 findet man zwar Geraden, diese besitzen jedoch nur ein Viertel der erwarteten Steigung. Dies entspricht einem Potenzgesetz  $w \sim B_1^{0,25}$  für die Linienbreite  $w$ . Erstaunlich ist, dass die Geraden schon in Bereichen sehr schwacher Sättigung beginnen. Bei der Probe zn6402 kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob im gemessenen Leistungsbe-  
reich überhaupt der stationäre Endwert der Linienbreite bei kleinen Leistungen erreicht wurde, für die beiden anderen ist es aber offensichtlich der Fall.

Die ungewöhnlichen Geradensteigungen könnten auf eine Verteilung der Relaxationszeiten hindeuten. Allerdings ist eine solche Verteilung schwer vorstellbar, die gleichzeitig zu der oben gezeigten Leistungsabhängigkeit der Amplitude führt. Diese nähert sich relativ schnell ihrer Asymptote und zeigt jedenfalls keine besonders überraschenden Eigenschaften.

Um die Gültigkeit des Zwei-Linien-Modells aus Kapitel 5.7 zu testen, wurde für die beiden Linien überprüft, ob sich ihr g-Faktor mit der Leistung ändert. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse:

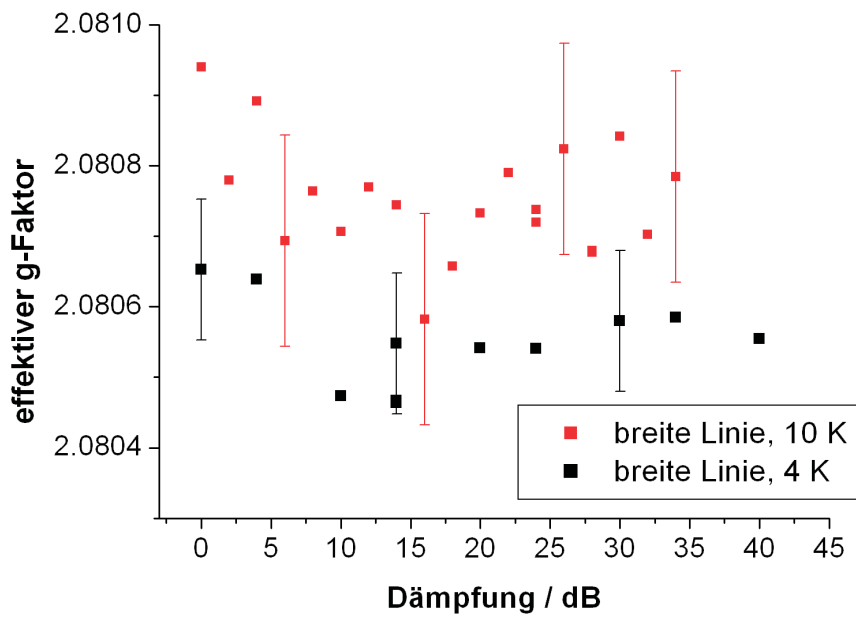


Abbildung 5.30: Leistungsabhängigkeit der effektiven g-Faktoren für zn6402

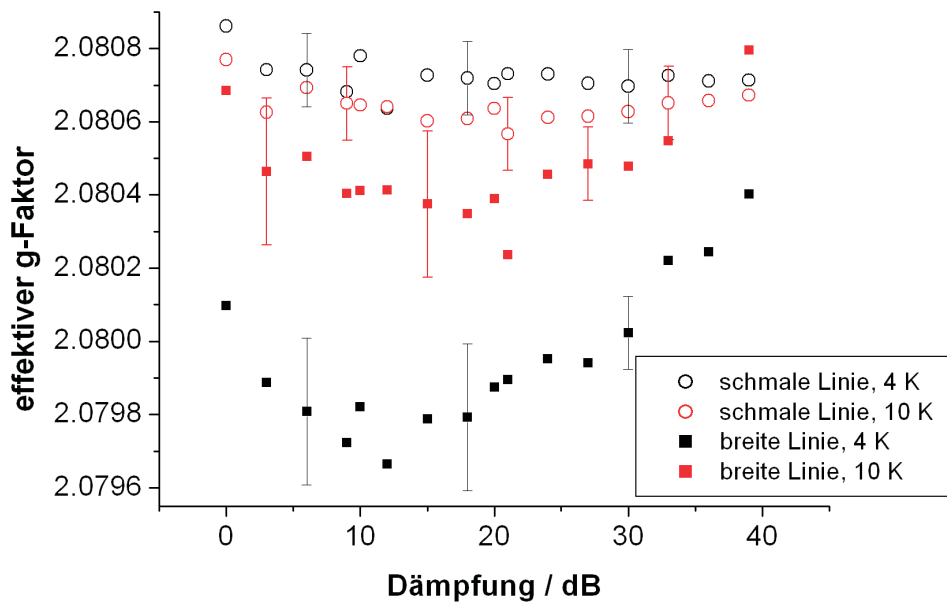


Abbildung 5.31: Leistungsabhängigkeit der effektiven g-Faktoren für zn6403

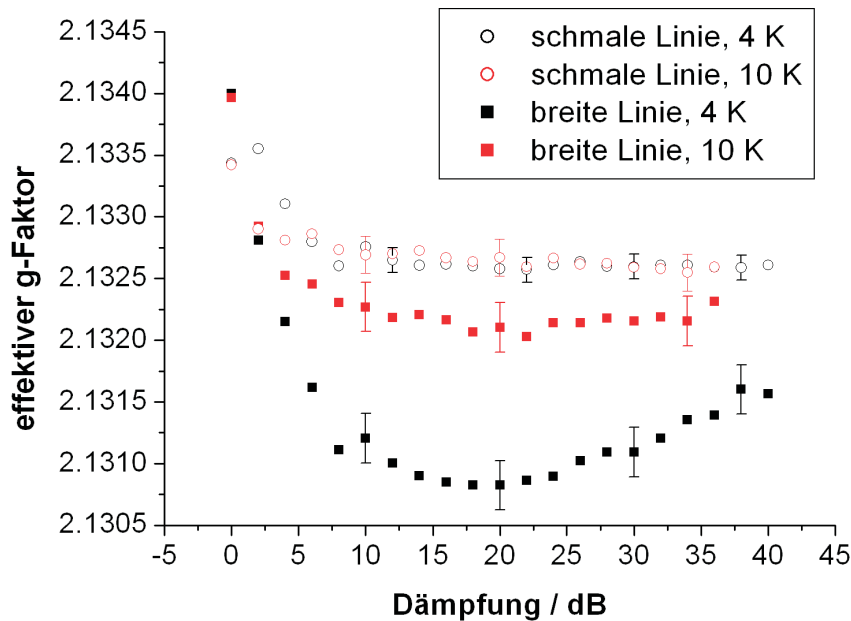


Abbildung 5.32: Leistungsabhängigkeit der effektiven  $g$ -Faktoren für zn6404 (andere Hyperfeinstrukturlinie als in den beiden Abbildungen 5.30 und 5.31)

Während sich bei der Probe zn6402 der  $g$ -Faktor über den gesamten Leistungsbe-  
reich praktisch nicht ändert, treten für die beiden anderen Proben Probleme auf. Bei  
hohen Leistungen überlappen die breiten Hyperfeinstrukturlinien in der Probe zn6404  
(siehe Abbildung 5.15), was dort die Auswertung erheblich erschwert, da gleichzeitig  
die verbotenen Übergänge nie ganz verschwinden. Daher werden für die niedrigen Däm-  
pfungen von 5 dB und darunter die Ergebnisse falsch, so dass aus diesen Datenpunkten  
keine Schlüsse gezogen werden sollten. Für hohe Dämpfungen weicht der effektive  $g$ -  
Faktor bei 4 Kelvin in den Proben zn6403 und zn6404 signifikant nach oben ab. Hier  
zeigt sich, dass die Vereinfachung der zwei Lorentzlinien nicht besonders gut ist, wenn  
der breite Anteil nicht bei weitem in der Intensität überwiegt und die Linienbreiten  
des schmalen und des breiten Anteils nicht stark unterschiedlich sind. Man sieht aber,  
dass die Werte für 4 Kelvin und für 10 Kelvin in einem Bereich von etwa 5 dB bis 30 dB  
denselben Abstand voneinander behalten. Die oben beschriebenen temperatur-  
abhängigen Messungen wurden daher bei 10 dB durchgeführt, um keine Intensität zu  
verschenken und trotzdem einen brauchbaren Wert für die Verschiebung zu erhalten.

Die Sättigungsmessungen an den niedrig implantierten Proben mit  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Man-  
gan sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Da die Probe zn6408 völlig aus dem  
Rahmen fiel, wird sie gesondert besprochen.

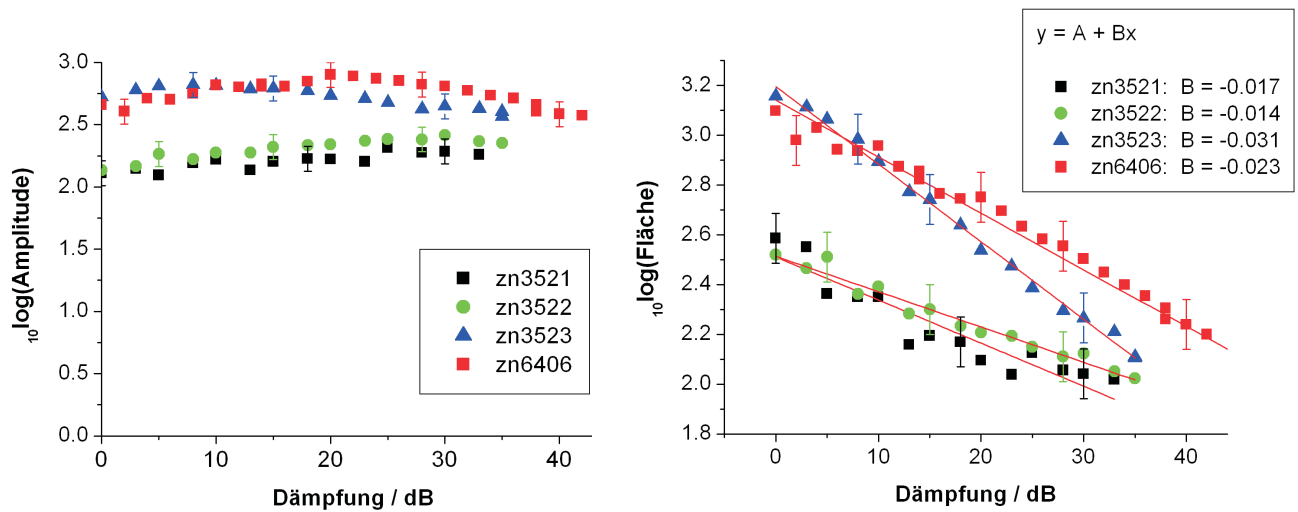


Abbildung 5.33: Leistungsabhängigkeit von Linienamplitude und -fläche in den niedrig implantierten Proben mit  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Mangan bei 4 Kelvin (nicht für einen Intensitätsvergleich geeignet! zn3521:  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Ga; zn3522:  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Ga; zn3523:  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Ga; zn6404: kein Ga)

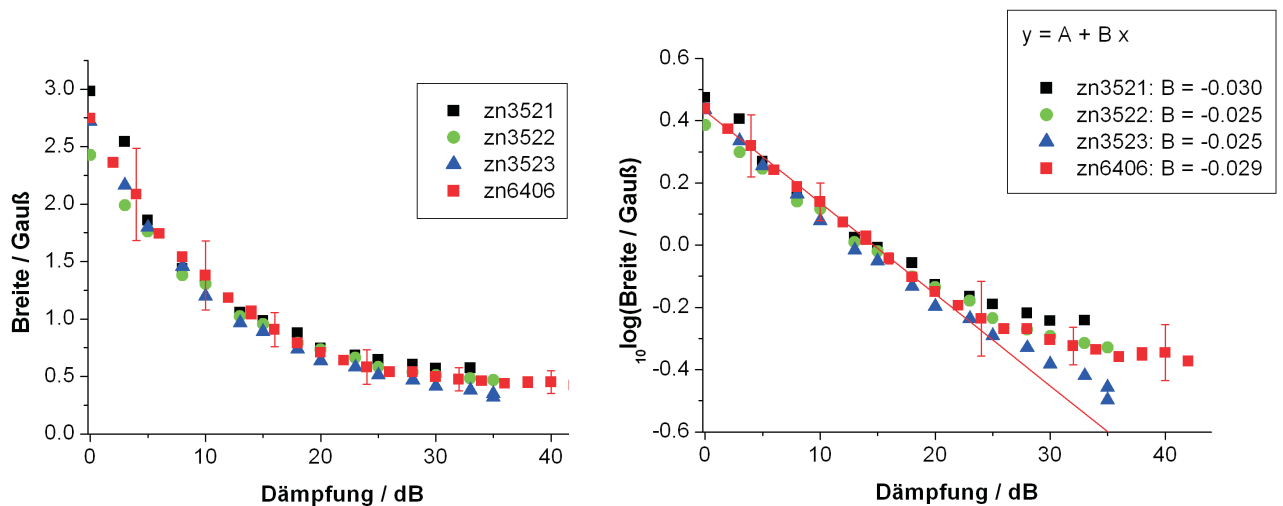
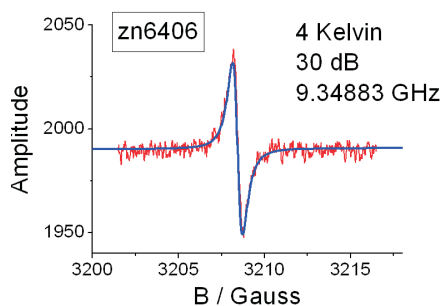


Abbildung 5.34: Leistungsabhängigkeit der Linienbreite in den Proben mit  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Mangan bei 4 Kelvin. Im rechten Teilbild eingezeichnet: Asymptote für zn6406.

Die Linien in den vier Proben lassen sich mit einer einzelnen Lorentzlinie anpassen, entsprechend sind die Daten zu verstehen. Bei den Messungen der leistungsabhängigen

gen Linienbreite fällt eine sehr gute Übereinstimmung trotz der Galliumdotierungen in den Proben zn3522 und zn3523 im Bereich hoher Leistungen auf. Auch hier folgt die Linienbreite für hohe Leistungen einem Potenzgesetz, wie man in der logarithmischen Auftragung erkennt. Der Exponent unterscheidet sich von den Proben mit  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  Mangan und entspricht in etwa einem Potenzgesetz  $w \sim B_1^{1/2}$ . Bei niedrigen Leistungen strebt die Linienbreite der Probe zn6406 einem asymptotischen Endwert zu. Dies sieht auch für die anderen Proben so aus, allerdings ist der Endwert bei der Probe zn3523 mit der höchsten Galliumdotierung vermutlich nicht erreicht. Innerhalb der Serie 5 lässt sich die Tendenz beobachten, dass bei niedrigen Leistungen mit zunehmender Galliumdotierung (zn3521 < zn3522 < zn3523) die Linien schmaler werden. Die Messung für die Probe zn6406, bei der nur die Hintergrunddotierung wirksam ist, fällt in etwa mit zn3522 ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Gallium) zusammen.



Aufgrund ihrer geringen Breite sind die Linien so stark gesättigt, dass die Amplitude über den gesamten Leistungsbereich praktisch konstant bleibt. Trägt man ihre Fläche logarithmisch über der Dämpfung auf, ergeben sich also Geraden, deren Steigungen unterschiedlich sind. Sie sind alle wiederum kleiner als der erwartete Wert von -0,05. Die steilste Gerade weist die Probe zn3523 auf, die mit  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  auch die höchste Galliumdotierung besitzt. Dies könnte auf eine verstärkte Relaxation hindeuten, die über die Donatoren abläuft.

Allerdings ist davon im Verhalten der Linienbreite nichts zu erkennen.

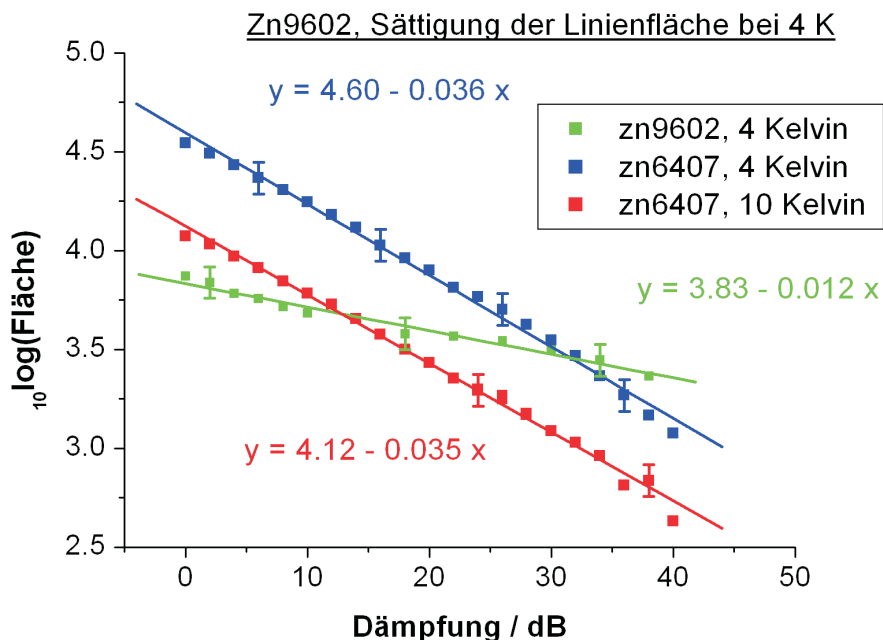


Abbildung 5.35: Leistungsabhängigkeit der Linienfläche in den Proben zn6407 und zn9602 mit  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  Mangan

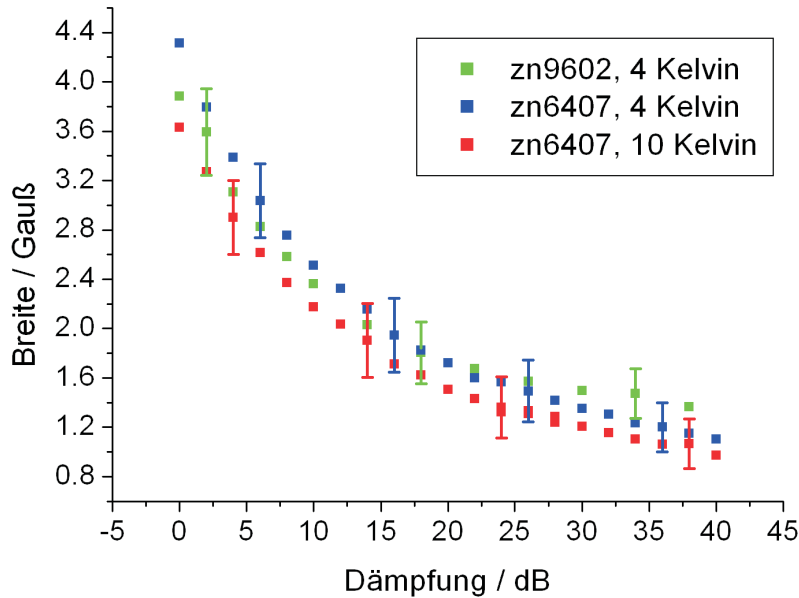


Abbildung 5.36: Leistungsabhängigkeit der Linienbreite in den Proben zn6407 und zn9602 mit  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  Mangan

Für die oben stehenden Diagramme wurden die Linien der beiden Proben zn9602 und zn6407 mit einer Lorentzlinie angepasst. Was die Fläche der Linien angeht, zeigen die Proben mit einer Mangankonzentration von  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  ein ähnliches Verhalten wie diejenigen mit  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ : Man erhält Geraden in logarithmischer Auftragung, die allerdings andere Steigungen besitzen. Das Mangan in der Probe zn9602 sättigt offensichtlich stärker, sogar stärker als in den Proben zn3521 und zn3522. Dafür geht die logarithmische Linienbreite hier nicht für hohe Leistungen in Geraden über, daher wurde auf ein entsprechendes Diagramm auch verzichtet. Beide Proben zeigen im Rahmen der Fehlergrenzen denselben Verlauf der Linienbreite. Die Linienlage variiert im Rahmen der Fehlergrenzen über den gesamten Leistungsbereich nicht.

Bei der hoch konzentrierten Probe zn9603 ( $8 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$  Mangan) sind die Linien mit 35 Gauß schon sehr breit, so dass man kaum noch Sättigungseffekte beobachten kann. Auch hier bestehen die Linien aus einer Überlagerung verschieden breiter Anteile, und man sieht zu niedrigen Leistungen hin eine leichte Zuspitzung in der Form. Die Linienbreite ändert sich jedoch nicht merklich, und aus der Leistungsabhängigkeit der Amplitude kann man nicht auf ein Sättigungsverhalten schließen:

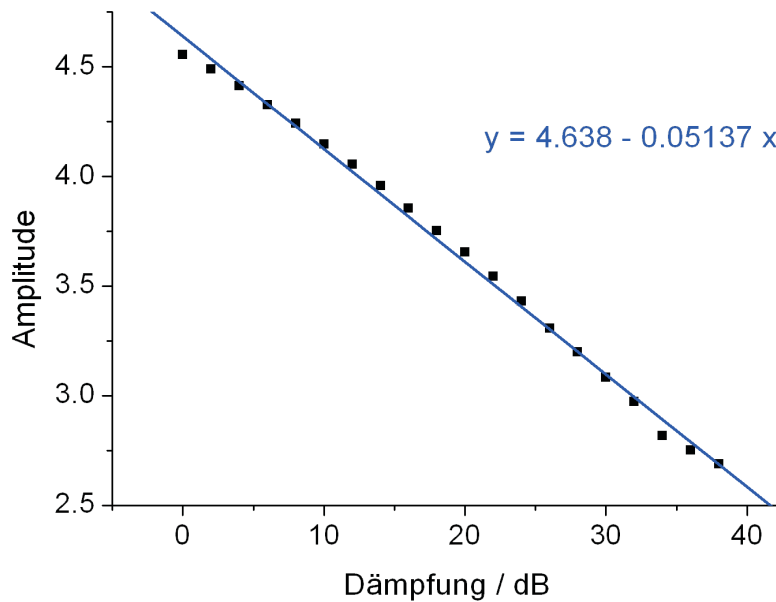


Abbildung 5.37:  $zn9603$  ( $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} Mn$ ): Leistungsabhängigkeit der Linienamplitude bei 4 Kelvin

Wenn man also auch mangels einer präzisen Theorie keine quantitativen Schlüsse aus dem Sättigungsverhalten ziehen kann, so lässt sich trotzdem ein deutlicher Einfluss der n-Dotierung auf die Relaxation festhalten. Aus der Änderung der Linienformen noch bei einer Modulationsfrequenz von 50 kHz vermutet man eine Relaxationszeit im Bereich einiger Mikrosekunden. Außerdem konnte das einfache Modell der zwei Lorentzlinien auf seinen Gültigkeitsbereich getestet werden.

### 5.9.3 Probleme einer Sättigungstheorie

Selbst wenn das Spektrum eines paramagnetischen Zentrums nur aus einer einzelnen Linie besteht, kann die vollständige Theorie der Sättigung kompliziert sein. Geht man davon aus, dass keine Hyperfeinstruktur- oder Feinstrukturaufspaltung vorliegt, kann die Linie lebensdauererweitert sein, eine inhomogene Linienbreite besitzen oder aber dipolverbreitert sein. Falls eine Lebensdauererweiterung vorliegt, also  $T_1 = T_2$  gilt, kann das Sättigungsverhalten mit Hilfe von Gleichung 2.8 beschrieben werden, die direkt aus den Blochgleichungen folgt. Die Linie ist dann lorentzförmig, und unter der Annahme einer solchen Linienform stimmen die Ergebnisse der Bloch-Theorie mit der Bloembergen-Purcell-Pound-Theorie [Bloembergen 1948] überein. Kann man eine rein inhomogene Verbreiterung annehmen, bei der die verschiedenen Spins unterschiedliche, zeitlich konstante Magnetfelder erfahren, besteht die Linie aus einer Überlagerung einzelner Lorentzlinien, für welche die Bloch-Theorie gilt.



Wenn allerdings der in Festkörpern sehr häufige Fall eintritt, dass die Linien dipolverbreitert sind, wird die Situation schwieriger. Die Spins sind dann nicht länger isoliert, was eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Bloch-Gleichungen ist. Man kann die Dipolverbreiterung nicht als eine rein inhomogene Verbreiterung beschreiben, denn außer den statischen Termen der Form  $\sum_{k>j} B_{jk} S_{zj} S_{zk}$  sind im Hamiltonoperator 4.24 noch die Flip-Flop-Terme der Stärke  $A_{jk}$  enthalten. Sie sorgen für eine Diffusion der Spinanregung in der Probe und wurden bei der Berechnung der Linienbreite teilweise vernachlässigt. Zuerst erkannte Redfield [Redfield 1955], dass diese Diffusion eine entscheidende Rolle für das Sättigungsverhalten spielen muss. Es wird durch die ESR-Mikrowelle nur ein enger Spektralbereich in der Absorptionslinie angeregt, doch die Energie verteilt sich bei genügend langer Spin-Gitter-Relaxationszeit auch auf die anderen Bereiche. Die von Redfield entwickelte Theorie gilt nur in Abwesenheit einer Fein- oder Hyperfeinstruktur und für sehr hohe Sättigungen. Später gab es Versuche, die Gültigkeit der Theorie zu erweitern, siehe dazu beispielsweise [Provotorov 1962].

Bisher aber existiert keine Theorie, welche die Sättigung eines Systems mit Hyperfein- und Feinstruktur über den gesamten Leistungsbereich beschreibt<sup>10</sup>. Meistens kann man aufgrund der langen Kern-Relaxationszeiten die Hyperfeinstruktur als einen inhomogenen Beitrag zum äußeren Feld auf die Elektronen ansehen. Dies ändert jedoch nichts daran, dass die Berechnung der Relaxationsdynamik ein kompliziertes Problem darstellt.

## 5.10 Die Probe zn6408

In der Probe zn6408 mit einer Mangandotierung von  $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  und einer Galliumdotierung von  $5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  sollte die Dichte der Donatoren hoch genug sein, um ein entartetes Elektronensystem zu bilden. Wie aus den temperaturabhängigen Messungen der Leitungselektronenlinie in Kapitel 6 hervorgeht, sieht man zwar keine Abweichung der Leitungselektronen vom Curie-Verhalten, doch erhält man vermutlich kein Leitungselektronensignal aus der implantierten Schicht, weil die Manganionen die Leitungselektronenlinie stark verbreitern. Da in der Probe zn6408 das Verhältnis von Gallium- zu Manganionen besonders groß ist, kann man umgekehrt ebenfalls eine starke Beeinflussung des Mangans erwarten. Die Linie zeigt ein Curieverhalten, jedoch ergaben sich folgende Auffälligkeiten in der Leistungs- und Temperaturabhängigkeit der Linie (Anpassung mit einer Lorentzlinie und Dispersionsanteil, da die Linienform für hohe Dämpfungen stark asymmetrisch wird):

---

<sup>10</sup>M. Mehring, persönliche Mitteilung

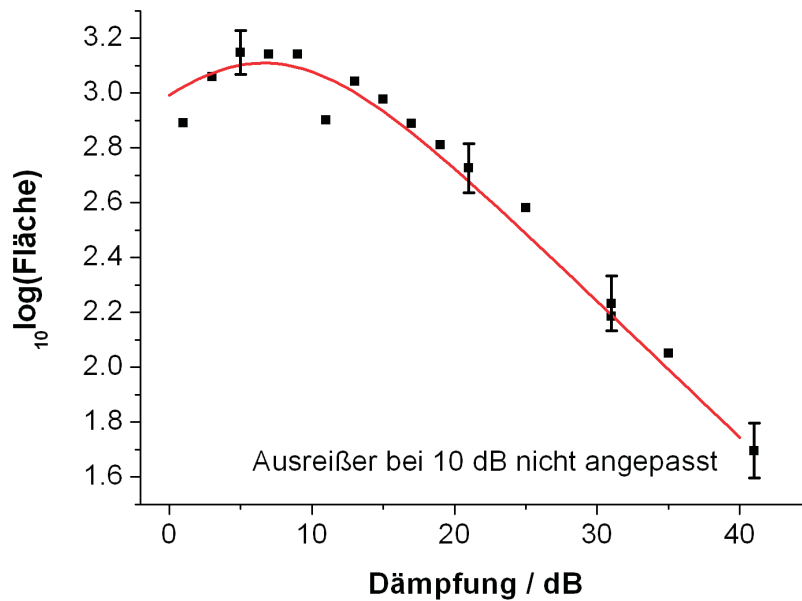


Abbildung 5.38: Leistungsabhängigkeit der Linienfläche in der Probe zn6408 bei 4 Kelvin. Für hohe Dämpfungen ist die Linie stark asymmetrisch, während die Asymmetrie nicht von der Temperatur abhängt.

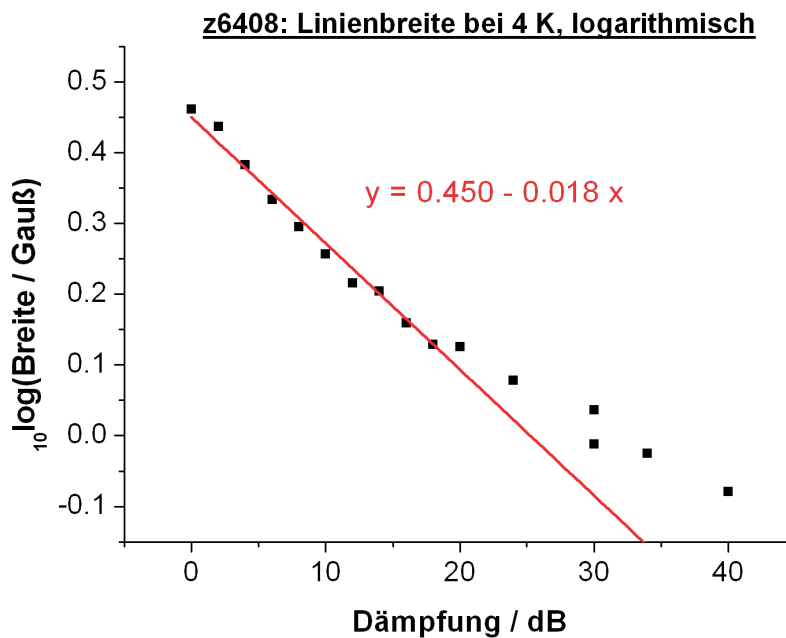


Abbildung 5.39: Leistungsabhängigkeit der Linienbreite bei 4 Kelvin in der Probe zn6408, logarithmisch

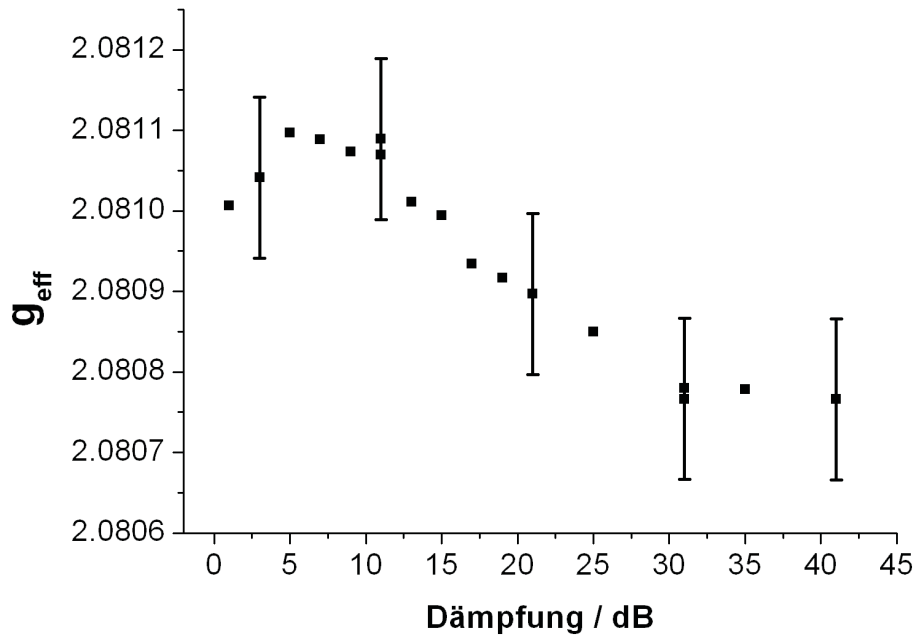


Abbildung 5.40: Leistungsabhängigkeit der Linienlage in der Probe zn6408 bei 4 Kelvin

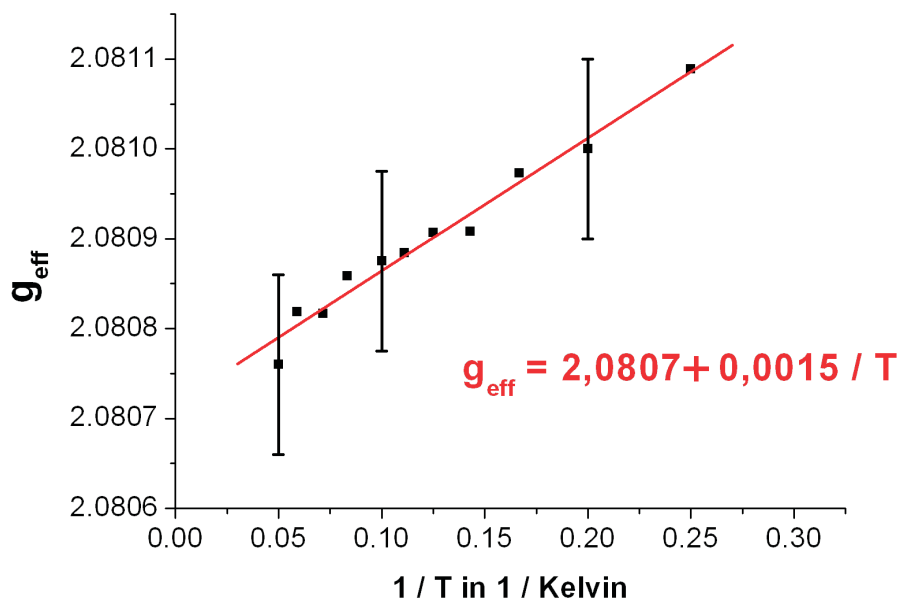


Abbildung 5.41: Temperaturabhängigkeit der Linienlage in der Probe zn6408 bei 10 dB

Die Leistungsabhängigkeiten wurden wiederum auf  $Q = 2600$  umgerechnet. Man bemerkt im Vergleich mit den Messungen an den anderen Proben mit dem gleichen Mangangehalt, aber niedrigerer Galliumkonzentration (Abbildung 5.33) eine wesentlich schwächere Sättigung der Manganlinie. Dies spricht sehr eindeutig dafür, dass der dominierende Relaxationsmechanismus über die Leitungselektronen abläuft (was

umgekehrt deren ESR-Linie verbreitert). Die Linie ist außerdem breiter als bei den anderen Proben (Abbildung 5.34). Sie könnte durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmt sein, die für eine Linienbreite von 1 Gauß bei etwa 60 ns liegt, oder aber durch Austausch nach dem Anderson-Modell bedingt sein, das für die höher dotierten Proben verworfen wurde. Das Sättigungsverhalten der Amplitude lässt sich zwar durch eine Kurve nach Gleichung 2.8 anpassen, allerdings verläuft die Linienbreite nicht konsistent mit den Bloch-Gleichungen, weshalb die Hypothese nicht nachgeprüft werden kann. Auch hier geht die Linienbreite für hohe Leistungen in logarithmischer Auftragung in eine Gerade über, vgl. dazu die anderen Proben in den Abbildungen 5.29 und 5.34.

Am auffälligsten ist jedoch der Verlauf des  $g$ -Faktors, der schon im Vergleich mit den anderen Proben bei 10 dB eindeutig aus dem Rahmen fällt: Bei den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werten liegt er um  $4 \cdot 10^{-4}$  über dem Durchschnittswert (Gleichung 5.9). Für geringe Leistungen und / oder hohe Temperaturen sinkt er, wie aus den oben stehenden Diagrammen zu erkennen ist, um etwa diesen Wert und fällt dann also mit dem Durchschnittswert der anderen Proben zusammen. Zudem zeigt er ein lineares Verhalten in  $1/T$ . All das deutet in der Regel darauf hin, dass eine Wechselwirkung mit einem zweiten, sättigbaren Spinsystem die Linien verschiebt. Da die Probe ein Bruchstück derselben Schicht ist wie auch zn6406, bei der kein solcher Effekt zu beobachten ist, kämen nur die Leitungselektronen in Frage, da eine Wechselwirkung mit den Galliumkernen abwegig erscheint. Allerdings sollte nach den Ergebnissen im nächsten Kapitel die Spin-Gitter-Relaxationszeit der Leitungselektronen kurz sein.



# Kapitel 6

## Die Donatorenlinie im X-Band

### 6.1 Temperaturabhängigkeit

Nach Gleichung 4.5 besitzen die donatorgebundenen Elektronen bis auf eine Einhüllende dieselbe Wellenfunktion wie Leitungsbandelektronen. Für die Transporteigenschaften ist dieser Unterschied zwischen Lokalisation und Delokalisation wesentlich, aber man sieht keine großen Änderungen im ESR-Signal. Die Relaxationsmechanismen und die Spin-Bahn-Kopplung bleiben im Wesentlichen gleich, also sollten g-Faktor und Linienbreite ähnlich sein. Man erwartet als charakteristische Eigenschaft einen temperaturabhängigen Verlauf der Linienbreite, denn die Relaxationsprozesse sind temperaturabhängig, wie man aus dem Verlauf der elektronischen Beweglichkeit weiß. Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf von Fläche, Breite und g-Faktor der Donatoren- bzw. Leitungselektronenlinie im X-Band:

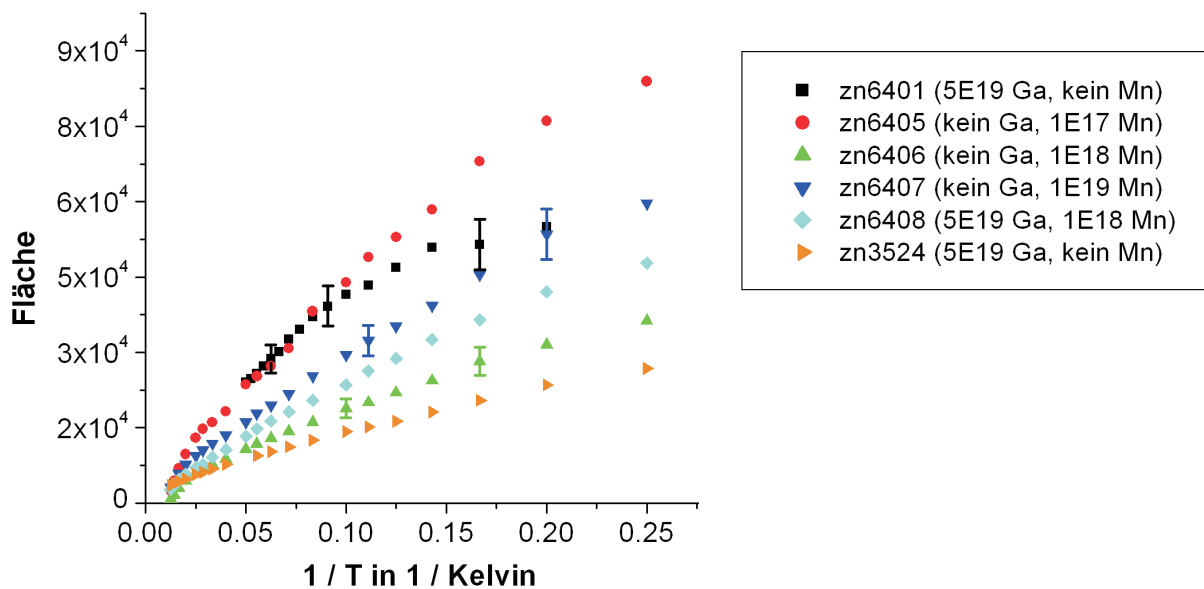


Abbildung 6.1: Curieverhalten der Donatoren

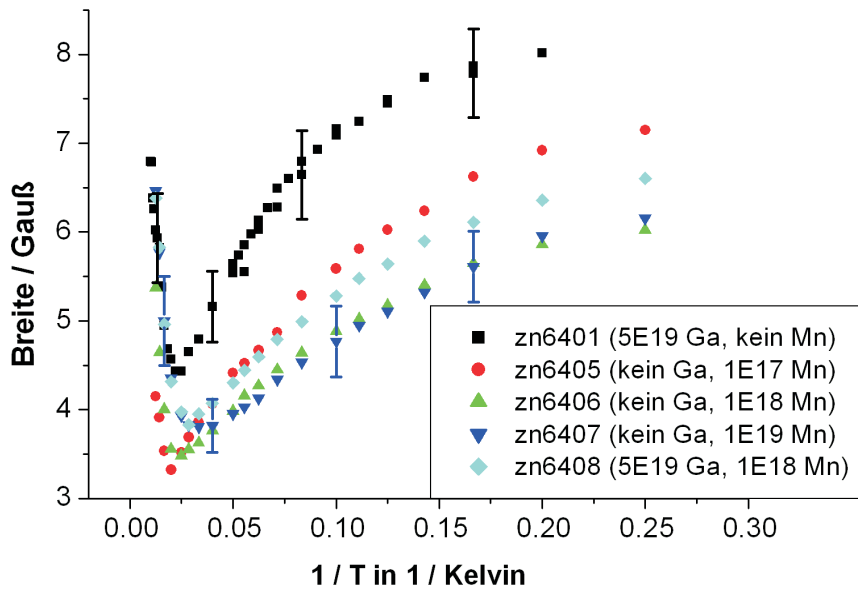


Abbildung 6.2: Temperaturabhängige Linienbreite der Donatoren

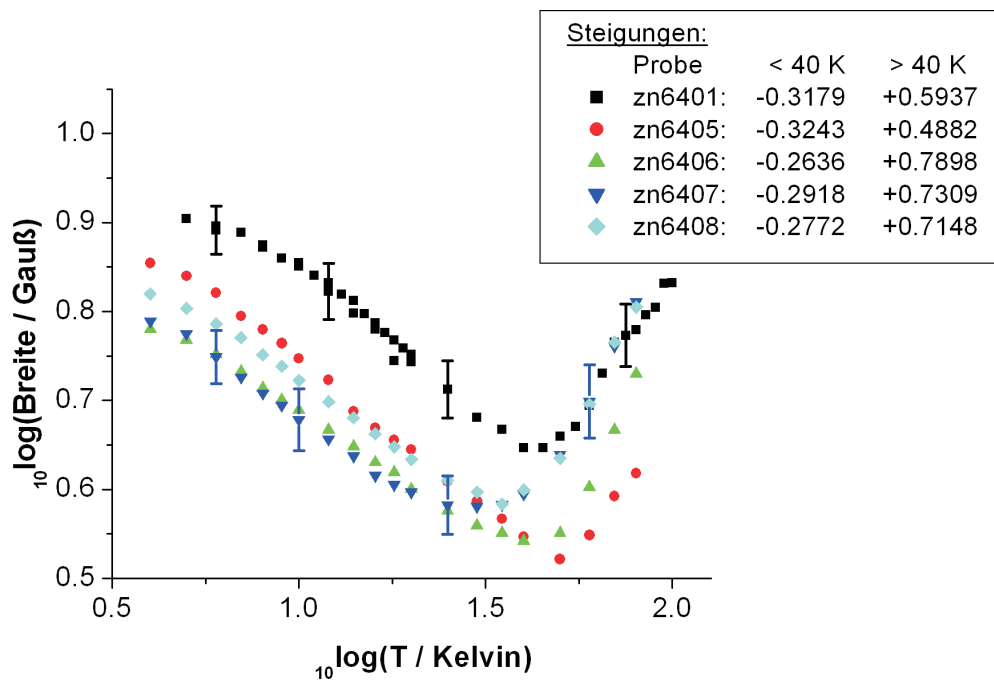


Abbildung 6.3: Linienbreite der Donatoren, logarithmisch

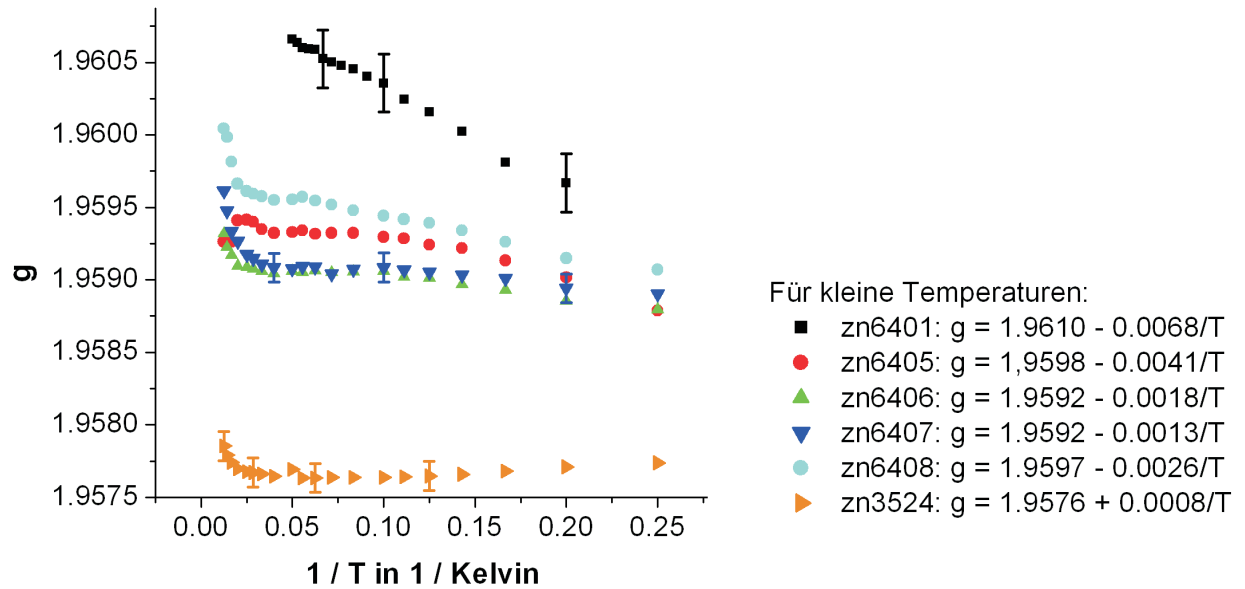


Abbildung 6.4: Temperaturverlauf des Donatoren-g-Faktors

In den Proben der Serie 1 wurde keine Donatorenlinie gemessen<sup>1</sup>, für die nicht aufgeführten Proben der Serie 2 war sie durch den Mangan-Untergrund stark verzerrt. Zur Anpassung der gezeigten Messungen wurde eine Lorentzlinie mit Dispersionsanteil verwendet. Bis auf die Linien der Probe zn6401 passt diese Form mit sehr guter Genauigkeit zu den Messungen. Wie man sieht, weisen die Linien bis auf die der Probe zn6401 ein curieartiges Verhalten auf. Auffallend ist der Unterschied zwischen den Proben zn6401 und zn6408, die aus derselben Zinkoxid-Schicht stammen und dieselbe Galliumdotierung besitzen, nur die Probe zn6408 hat noch zusätzlich eine Konzentration von  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mangan. Die Probe zn6401 fällt auch aus dem Rahmen, was die anderen zwei Parameter anbelangt. In der Linienbreite weichen alle Proben voneinander ab, jedoch liegen diejenigen der Probe zn6401 für Temperaturen unter 40 - 50 Kelvin stets um 2 bis 3 Gauß über denen der anderen Proben, deren Breiten über einen Bereich von nur etwa 1 Gauß verteilt sind. In der Probe zn3524 besitzen die Donatoren eine wesentlich geringere Linienbreite als in allen anderen Proben, weshalb sie nicht in die zwei Abbildungen 6.2 und 6.3 aufgenommen wurde. Die Proben der Serie 5 werden

<sup>1</sup>Versuche, in der Probe zn9602 Leitungselektronen durch UV-Bestrahlung anzuregen, führten überraschenderweise nur zu einer Vergrößerung des (gesättigten) Mangansignals, eventuell durch verstärkte Relaxation. Auch in den Proben zn6402 und zn6404 konnte mit Hilfe einer Doppelmodulationsmessung ein Effekt auf das Manganspektrum entdeckt werden, andere Proben wurden nicht dahingehend untersucht.



gesondert besprochen.

Das temperaturabhängige Verhalten der Linie liefert neben dem g-Faktor den entscheidenden Hinweis darauf, dass die beobachtete Linie wirklich den Donatoren bzw. Leitungselektronen zuzuschreiben ist. Man geht davon aus, dass die Leitungselektronen-Streumechanismen auch die Relaxationsprozesse der lokalisierten Donatoren sind. Es spielen für die ESR nur solche Prozesse eine Rolle, die den Spin umklappen. Nicht jeder Streuprozess, der im Ortsraum stattfindet, klappt auch den Spin - umgekehrt führen jedoch alle Prozesse, die den Spin beeinflussen, auch im Ortsraum zu einer Streuung der Leitungselektronen. Kennt man also aus Hallmessungen den Verlauf der elektronischen Beweglichkeit und damit der Streulebensdauer, und weiß man für den jeweiligen Streumechanismus, welcher Anteil der Streueignisse auch den Spin umklappt, so kann man daraus die Spin-Gitter-Relaxationszeit für die Leitungs- bzw. Donatorelektronen erhalten. Um die entsprechenden Matrixelemente der Streupotentiale zu berechnen, sei auf den Artikel Elliotts verwiesen [Elliott 1954]. Entscheidend ist es dabei, die Mischung der beiden Spinrichtungen in den Eigenzuständen der Leitungselektronen zu kennen, die durch die Spin-Bahn-Kopplung verursacht wird. In Zinkoxid ist bei Temperaturen zwischen 100 Kelvin und Zimmertemperatur die Deformationspotential-Streuung an akustischen Phononen der dominierende Mechanismus, darunter die Streuung an ionisierten Störstellen. Im Zwischenbereich zwischen etwa 30 und 100 Kelvin spielt auch die piezoelektrische Streuung der Ladungsträger an den akustischen Phononen eine Rolle, dort sind alle drei Effekte ähnlich groß [Wagner 1972]. Für die Streuung an ionisierten Störstellen entnimmt man aus den zwei zitierten Veröffentlichungen den Zusammenhang

$$\Delta B \sim T^{-1/2} \quad (6.1)$$

Für den Exponenten erhält man aus den Messungen den Wert -0,3. Die Abweichung könnte auf das Vorliegen anderer Streumechanismen hindeuten. Insbesondere weichen frühere Messungen [Reiser 1998] an Einkristallen stärker vom vorhergesagten Wert ab und ergeben einen Exponenten von nur -0,03.

Wie ein Vergleich mit Abbildung 6.5 sowie den Messungen in [Reiser 1998] zeigt, befindet man sich bei den höchsten hier gemessenen Temperaturen von 80 Kelvin noch im Übergangsbereich zur Streuung an akustischen Phononen, in dem alle drei Mechanismen eine Rolle spielen. Höhere Temperaturen konnten aus apparativen Gründen nicht gemessen werden, außerdem werden über 70 Kelvin schon genügend Leitungselektronen aus den Donatorenniveaus thermisch angeregt. Dies könnte die Abweichung des g-Faktors in diesem Temperaturbereich erklären, außerdem nimmt dort die Asymmetrie der Linie stark zu. Die Stellen mit der geringsten Linienbreite liegen zwischen 30 Kelvin und 50 Kelvin, sie scheinen in den verschiedenen Proben unterschiedlich zu sein - beachtet man jedoch die Fehlergrenzen, so lässt sich dies nicht mit Sicherheit sagen.

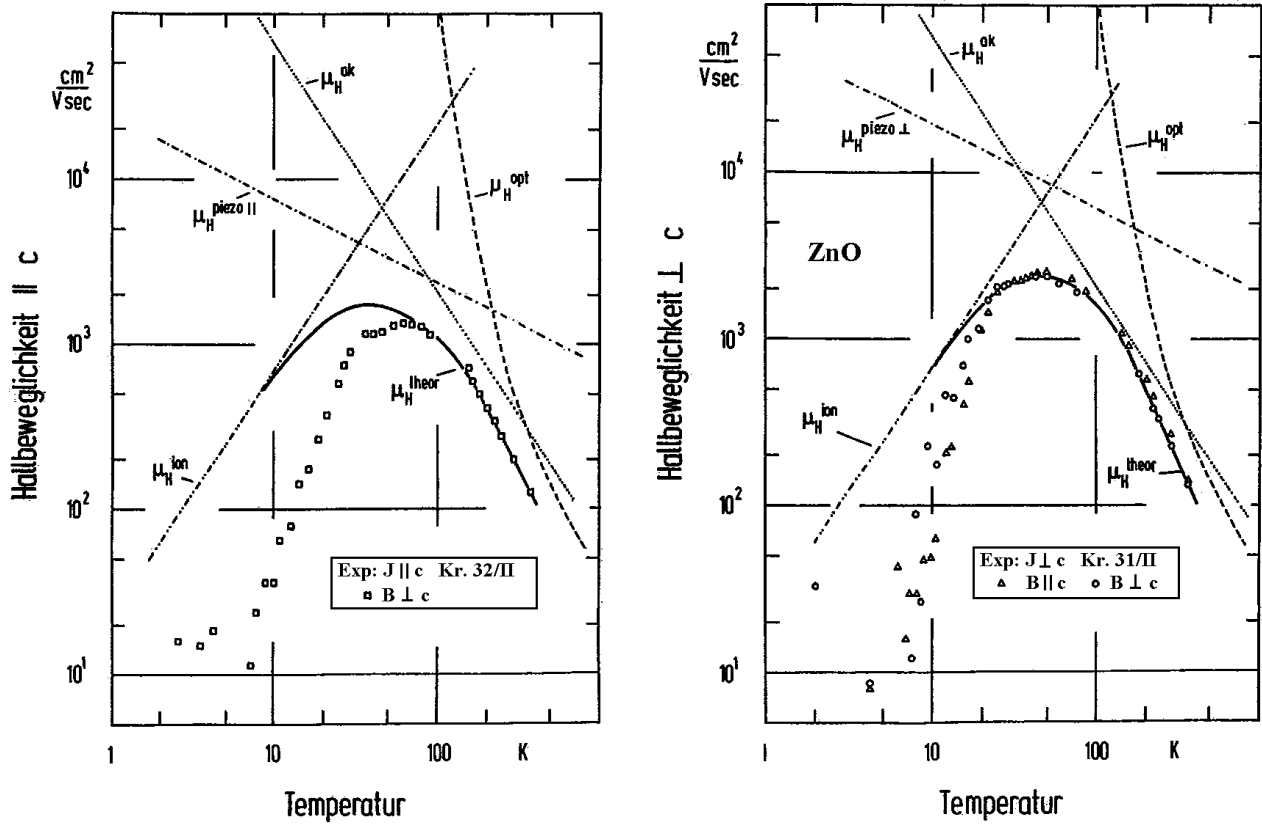


Abbildung 6.5: Streumechanismen in Zinkoxid parallel zu c-Achse (linkes Teilbild) und senkrecht dazu (rechtes Teilbild), aus [Wagner 1972].

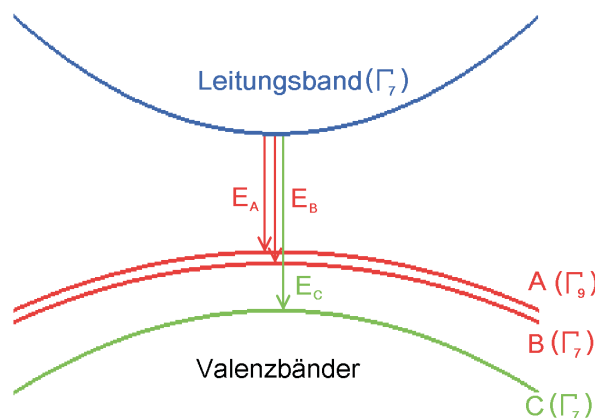


Abbildung 6.6: Bandstruktur von Zinkoxid am  $\Gamma$ -Punkt mit Symmetriebezeichnungen, schematisch

In Bezug auf den g-Faktor lässt sich feststellen, dass auch hier diejenigen Proben ähnliche Werte aufweisen, die in der Linienbreite nahe beieinander liegen. Auch diese Kurven liegen jedoch nicht alle so eng zusammen, dass sie im Rahmen der Fehlergrenzen dieselben g-Faktoren hätten. Verständlich ist, dass die Probe zn6408 mit ihrer hohen Galliumdotierung in Richtung der Kurve von zn6401 von den anderen abweicht. Offensichtlich bewirkt bereits diese relativ geringe Mangankonzentration, dass sich die Probe zn6408 trotzdem eher wie eine der nicht absichtlich dotierten verhält. Warum die Kurve der Probe zn6405 auch in dieselber Richtung nach oben abweicht, kann nicht ohne Weiteres gesagt werden, jedoch ist die Abweichung von den Proben zn6406 und zn6407 dort geringer. Alle Proben weisen eine leichte g-Verschiebung mit der Temperatur auf, die jedoch für niedrige Temperaturen bei den meisten im Rahmen der Fehlergrenzen liegt. Für die Probe zn6401 ist sie allerdings beträchtlich. Aufgrund der Ähnlichkeit in den Spektren der vier Proben zn6405 bis zn6408 kann man annehmen, dass bei diesen das Signal praktisch ausschließlich aus der immerhin 1,8  $\mu\text{m}$  dicken Zinkoxidschicht kommt, in der sich keine implantierten Ionen befinden und die gegenüber der nur 200 nm dicken implantierten Schicht im Signal bei weitem überwiegt.

Bei der Probe zn6401 erhält man eindeutig ein Signal auch aus der implantierten Schicht. Dafür spricht auch die Tatsache, dass die Linienform nicht befriedigend mit einer Lorentzlinie erklärt werden kann. Zwar können die Galliumdonatoren einen anderen g-Faktor besitzen als die Donatoren in der darunterliegenden Schicht, aber sie können nicht so weit voneinander entfernt liegen, dass dies die breite Linie erklären würde. Dies ist durch frühere Messungen an galliumdotierten Einkristallen ausgeschlossen, die eine wesentlich schmalere Linie besaßen [Reiser 1998]. Nimmt man an, dass in der Probe zn6401 das Signal sogar hauptsächlich aus der implantierten Schicht stammt, liegt die Erklärung nahe, dass die hohe Konzentration an Störstellen in Form der Galliumatome zu der beobachteten Verbreiterung führt.

Die Messungen an den Proben der Serie 5 unterstützen dieses Bild. Dort ist die Hintergrunddotierung sehr gering. Während die Donatorenlinie der Probe zn3524 mit einem sehr guten Signal-Rausch-Verhältnis messbar ist, beobachtet man diese Linie bei den Proben zn3521, zn3522 und zn3523 überhaupt nicht. Da das Mangan auch in diesen Proben messbar ist, also seinen Ladungszustand nicht ändert, kann man vermuten, dass die Donatorenlinie durch ihre Anwesenheit so weit verbreitert ist, dass sie nicht mehr gemessen werden kann. Für entartete Elektronensysteme beträgt die Spin-Gitter-Relaxationsrate

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8}{3\hbar} \pi c S(S+1) \rho_F J^2 V_0^2, \quad (6.2)$$

sofern die Relaxation über die Manganionen mit  $S = 5/2$  abläuft, die eine Austauschkonstante  $J$  (in eV) mit den Leitungselektronen besitzen sollen und in der Konzentration  $c$  vorliegen [Barnes 1980].  $\rho_F$  bezeichnet die Zustandsdichte am Fermi-niveau,  $V_0$  ist das Volumen einer Einheitszelle. Dies steht nicht sofort im Widerspruch mit den beobachteten langen Relaxationszeiten der Manganionen, da deren Relaxationsraten

im Gegensatz zu denen der Elektronen proportional zur Temperatur (und zu  $\rho_f^2$ ) sind [Barnes 1980]. Allerdings beträgt, wie man aus Transportmessungen weiß, die Ladungsträgerdichte nur ein Drittel der implantierten Galliumkonzentration oder weniger, so dass höchstens die Probe zn3524 ein entartetes Elektronensystem besitzen könnte. Allerdings wurde auch hier ein Curie-Verhalten gemessen (Abbildung 6.1), so dass wohl kompliziertere Verhältnisse als in Formel 6.2 vorliegen.

Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf der logarithmischen Linienbreite in der Probe zn3524:

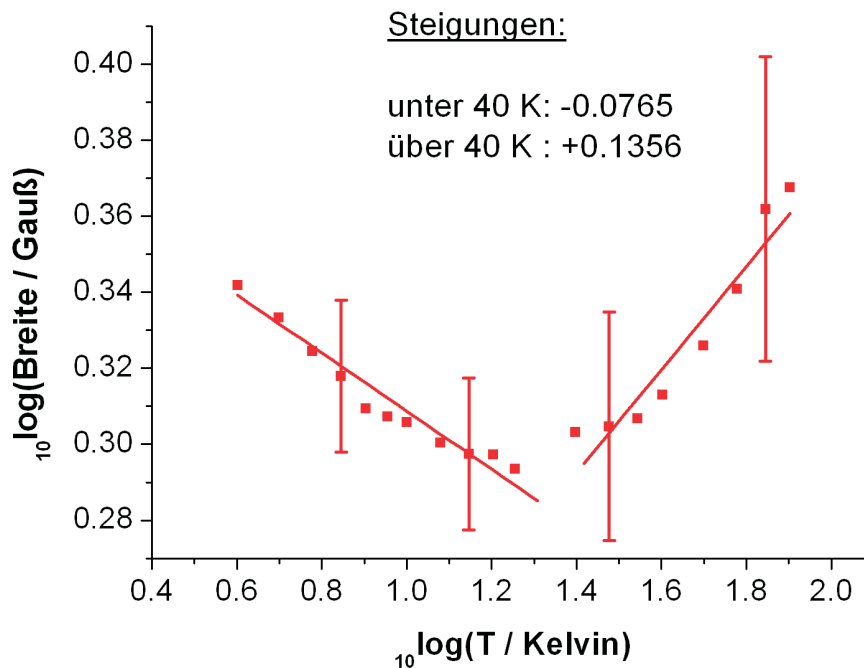


Abbildung 6.7: Temperaturverlauf der Linienbreite in der Probe zn3524 ( $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ Ga}$ , kein Mn) bei 10 dB, logarithmisch

Es fällt auf, dass die Linie wesentlich schmaler ist als in den anderen Proben. Das Minimum der Linienbreite liegt jetzt in der Gegend von 20 Kelvin, und die Steigungen der Geraden sind flacher, soweit man das bei dem relativ gesehen großen Fehler beurteilen kann. Alles deutet darauf hin, dass die Streuung an ionisierten Fehlstellen gegenüber der Probe zn6401 stark zurückgegangen ist. Von der Probenherstellung ist bekannt, dass die Schichten der Serie 5 eine sehr gute Qualität besitzen, so dass vermutlich ohne die Galliumimplantation nur sehr wenige Störstellen vorhanden wären. In Einkristallen [Reiser 1998] liegen die Linienbreiten in der Gegend von einem Gauß, also nur noch einen Faktor zwei niedriger. Zudem war in der zitierten Arbeit die Galliumdotierung kleiner. Auch in den Einkristallen verläuft die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite im gezeigten Temperaturbereich ähnlich flach, wie schon oben erwähnt.

## 6.2 Sättigungsverhalten

Aufgrund der schmalen Linienbreite können die Leitungselektronen in der Probe zn3524 gesättigt werden, während dies in keiner der anderen Proben messbar war:

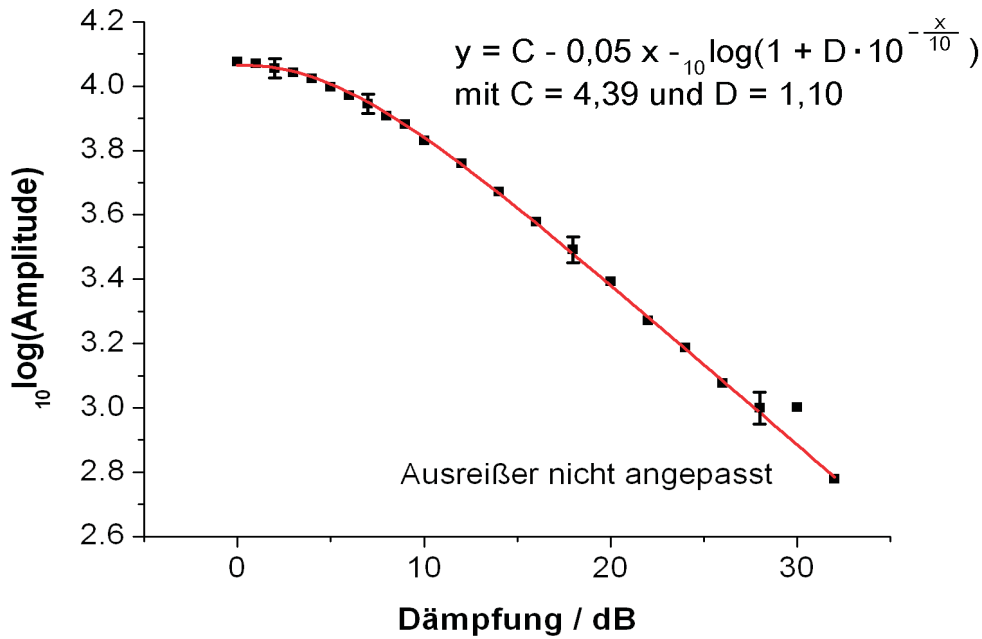


Abbildung 6.8: zn3524 ( $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ Ga}$ ): Leistungsabhängigkeit der Amplitude bei 4 K;  $Q = 2590$

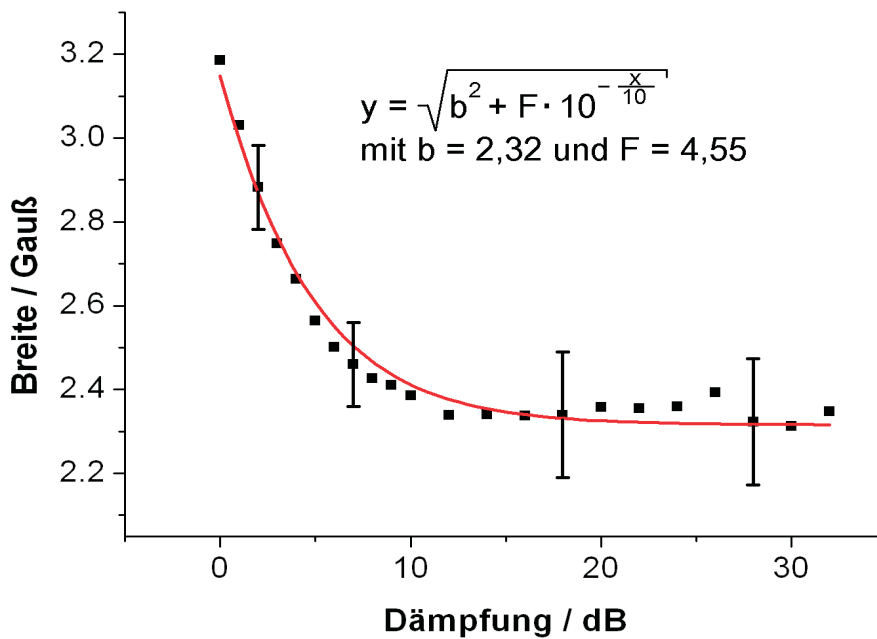


Abbildung 6.9: zn3524: Leistungsabhängigkeit der Linienbreite (4 K,  $Q = 2590$ )

Die angepassten Kurven beschreiben das Sättigungsverhalten nach den Bloch-Gleichungen (Formeln 2.3 ff.), wobei die Parameter folgende Bedeutung besitzen:  $b$  ist die ungesättigte Linienbreite,  $D = \gamma^2 T_1 T_2 P_0 / \alpha$  mit der Leistung  $P_0 = 0,2$  Watt bei 0 dB, und  $\alpha$  bezeichnet die Proportionalitätskonstante in der Beziehung  $P = \alpha B_1^2$  (Formel 5.4). Es gilt weiterhin die Beziehung  $F = b^2 \cdot D$ , die hier näherungsweise auch erfüllt ist ( $b^2 \cdot D = 5,8$ ).  $T_2 = 2,5 \cdot 10^{-8}$ s erhält man aus der Linienbreite,  $\alpha$  aus dem Q-Faktor, und es ergibt sich als Spin-Gitter-Relaxationszeit für die Leitungselektronen  $T_1 \approx 1 \cdot 10^{-8}$ s. Dieser Wert liegt zwar in der Größenordnung von  $T_2$ , wie man es für eine austauschverschmälerte Linie erwartet, aber eigentlich müsste  $T_1 > T_2$  gelten. Das heißt, die auftretenden Fehler sind relativ groß, man kann jedoch von einer Relaxationszeit  $T_1$  in der Gegend von einigen  $10^{-8}$  s ausgehen.

Außerdem ändert sich der g-Faktor der Linie mit zunehmender Sättigung, die vorher vorhandene leichte Asymmetrie wird dabei etwas schwächer. Der Effekt könnte mit Hilfe der Overhauser-Verschiebung durch die Galliumkerne alleine nicht erklärt werden. Diese sollte nach den in [Vidal 2003] gemessenen Werten für die Knight-Verschiebung mindestens zehnmals kleiner sein als der beobachtete Effekt. Leider konnte wegen technischer Probleme mit dem Spektrometer gegen Ende der Arbeit keine Temperaturabhängigkeit bei 0 dB mehr gemessen werden.

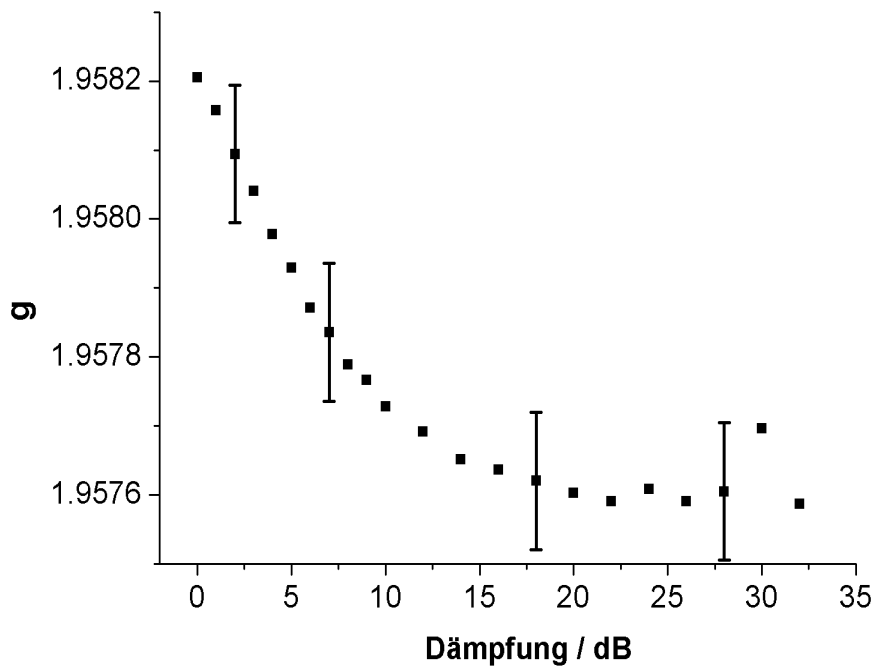


Abbildung 6.10: Leistungsabhängigkeit der Linienlage in der Probe zn3524 ( $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ Ga}$ ) bei 4 K;  $Q = 2590$

### 6.3 Winkelabhängigkeit

Aufgrund der Symmetrie des Wurtzitgitters ist der  $g$ -Tensor für Zinkoxid in dem Koordinatensystem aus Abbildung 5.4 diagonal, und die beiden Eigenwerte in  $x$ - und  $y$ -Richtung sind entartet. Sie sollen als  $g_{\perp}$  bezeichnet werden, während  $g_{\parallel}$  der  $z$ -Eigenwert sein soll. Es ist  $g_{\parallel} = g(0^{\circ})$  und  $g_{\perp} = g(90^{\circ})$  mit dem oben eingeführten Nullpunkt für den Winkel  $\theta$ . Bei den Proben zn6406 und zn3524 konnten vernünftige Winkelabhängigkeiten gemessen werden, während die Messungen bei den anderen etwas größere Fehler zeigten und die Anpassung des Verlaufs durch eine Sinuskurve, wie sie nach [Abragam 1970] erwartet wird, nicht mit einer guten Genauigkeit möglich war. Vermutlich waren meist störende Manganübergänge der Grund, bei der Probe zn6407 konnte deswegen eine vernünftige Winkelabhängigkeit erst gar nicht gemessen werden. Jedoch sind die Extremwerte  $g(0^{\circ})$  und  $g(90^{\circ})$  für die vier Proben zn6405, zn6407 und zn6408 gleich denen der Probe zn6406, und für die aus dem Rahmen fallende Probe zn6401 ist die Differenz zwischen diesen beiden Werten identisch mit derjenigen bei den anderen Proben. Die folgende Abbildung zeigt die Winkelabhängigkeit bei den Proben zn6406 und zn3524:

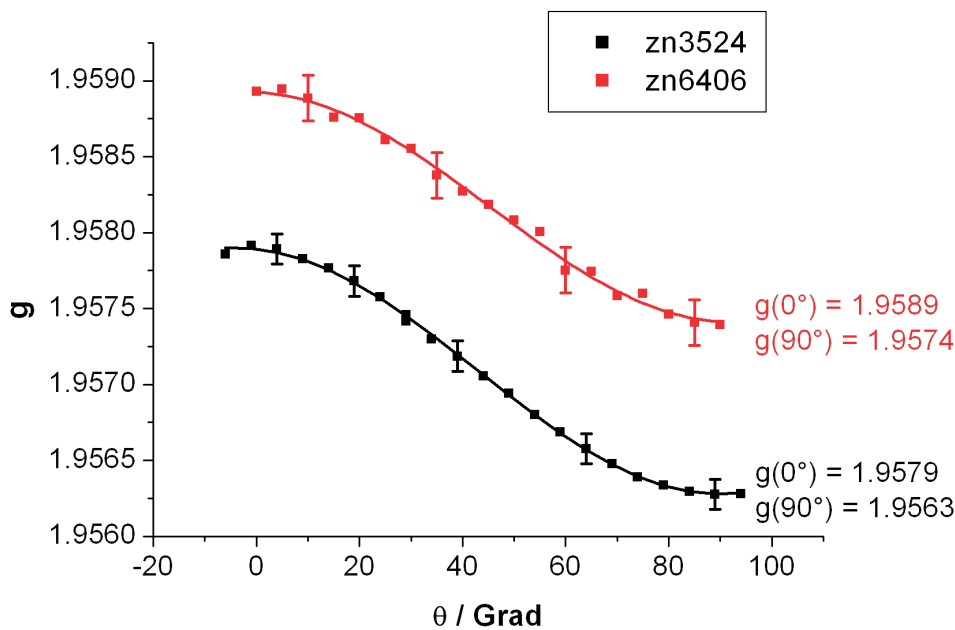


Abbildung 6.11: Winkelabhängigkeit des  $g$ -Faktors für die Donatoren- bzw. Leitungselektronenlinie

Die Berechnung der Winkelabhängigkeit nach der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie wurde von Gutsche und Jahne [Gutsche 1967] gegeben, die Endformel ist in [Hermann 1977] übersichtlich dargestellt. Hier sollen nur die in Abbildung 6.6 skizzierten Bänder berücksichtigt wer-

den, da das nächsthöhere in Frage kommende Leitungsband wegen der größeren Energiedifferenz normalerweise nur einen untergeordneten Einfluß auf das Ergebnis hat. Die zugehörigen Parameter, insbesondere die Spin-Bahn-Kopplung in diesem Band, sind ohnehin nicht oder nur schlecht bekannt. Die Formeln für die Eigenwerte des  $g$ -Tensors lauten nach [Hermann 1977]

$$\frac{g_{\parallel}}{g} - 1 = -\frac{P^2}{2} \left( q_7^2 \frac{E_B - E_C}{E_B E_C} + \frac{E_A - E_B}{E_A E_B} \right) \quad (6.3)$$

$$\frac{g_{\perp}}{g} - 1 = -\frac{P^2}{2} \left( \frac{E_B - E_C}{E_B E_C} \right) \sqrt{2q_7^2 (1 - q_7^2)} \quad (6.4)$$

Für die fünf Parameter findet man in verschiedenen Veröffentlichungen folgende Angaben:

Veröffentlichung	Parameter	Wert
[Reynolds 1999]	$E_A$	-3,4370 eV
[Reynolds 1999]	$E_B$	-3,4465 eV
[Reynolds 1999]	$E_C$	-3,4862 eV
[Gutsche 1967]	$q_7^2$	0,01
[Catalano 1985]	$P^2$	35,4 eV

Wichtig ist, dass frühere Veröffentlichungen der drei Energieparameter keinesfalls für diese Rechnung verwendet werden sollten, da bis zum Zeitpunkt der Exzitonen-Emissionsexperimente von Reynolds selbst die energetische Reihenfolge der Bänder nicht mit Sicherheit aus den Messungen erschlossen werden konnte. Berechnet man damit die beiden Eigenwerte des  $g$ -Tensors, so erhält man  $g_{\parallel} = 1,9727$  und  $g_{\perp} = 1,9858$ . Das Ergebnis liegt zwar ungefähr in der richtigen Gegend, doch die Anisotropie hat genau das entgegengesetzte Vorzeichen. Den unsichersten Wert besitzt der Parameter  $q_7^2$ , der zum Zeitpunkt der oben genannten Veröffentlichung nicht gut bekannt sein konnte und damals nicht experimentell bestimmt wurde. Bei  $q_7^2 = 0,04862$  ergibt sich der richtige Wert für die Anisotropie. Dann weichen allerdings beide Eigenwerte von den Messungen für die hier relevante Probe zn3524 um  $+0,0103$  ab, also zu positiven Werten hin. Allerdings ist der Parameter  $P^2$  mit einer Unsicherheit von 20% behaftet, was alleine schon fast die Abweichung erklären kann. Dazu kommt, dass der Einfluss des vernachlässigten nächsthöheren Leitungsbandes noch zu berücksichtigen ist. Diese Abweichung besitzt für  $g_{\parallel}$  und für  $g_{\perp}$  denselben Wert.





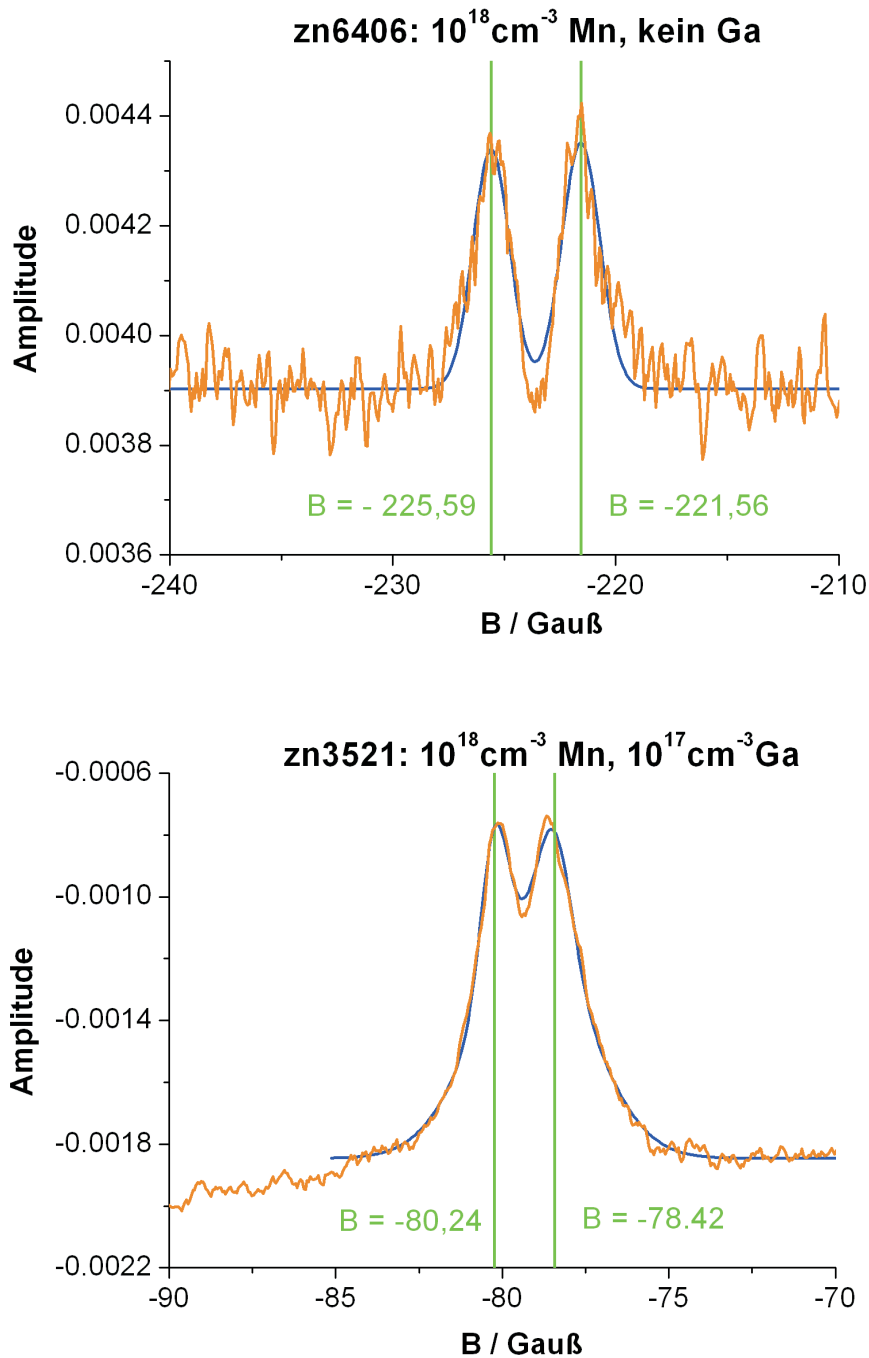
# Kapitel 7

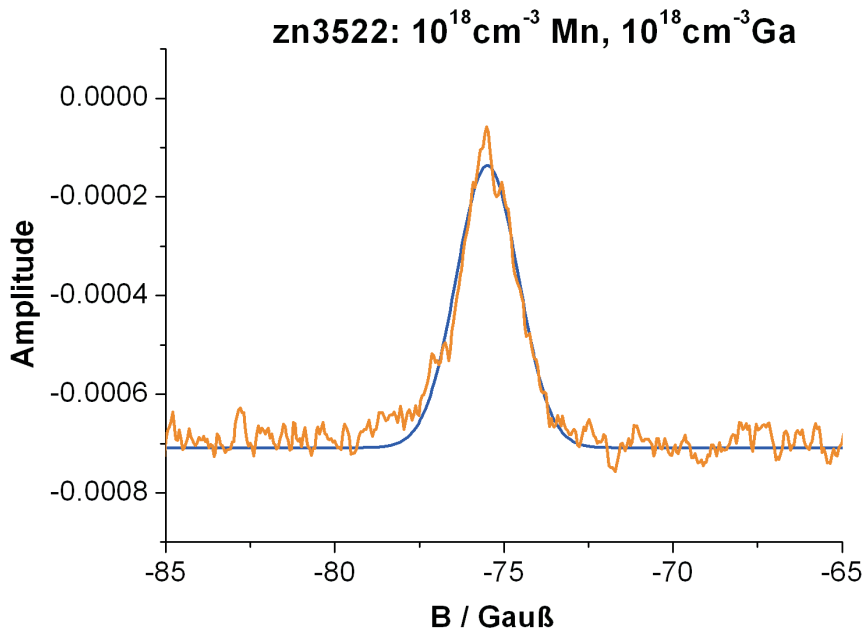
## Ergänzende Messungen

### 7.1 Untersuchung der Manganspektren im W-Band

Um weitere Aufschlüsse über die Eigenschaften des Manganspektrums zu erhalten, wurden kleine Stücke der Proben (etwa  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ) im W-Band-Spektrometer bei 94 GHz untersucht. Zwei benachbarte g-Faktoren sind bei diesen Frequenzen gegenüber dem X-Band in Magnetfeldeinheiten um etwa das Zehnfache voneinander entfernt, während sich die durch Dipolverbreiterung hervorgerufene Linienbreite nicht wesentlich ändern kann. Die Proben konnten nur so orientiert werden, dass das magnetische Feld entlang der c-Achse lag. Sichtbar war in allen Messungen nur der zentrale Feinstrukturübergang  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ , auch die Leitungselektronenlinie war nicht messbar. Für alle Proben, in die kein Gallium implantiert worden war, ist jeder der sechs zu erwartenden Übergänge im W-Band in zwei Linien aufgespalten, die 1-2 Gauß voneinander entfernt liegen (die Probe zn9603 wurde als einzige nicht gemessen). Bei denjenigen Proben, in denen die Dipolverbreiterung größer ist als diese Aufspaltung, erkennt man trotzdem, dass der schmale Anteil der Linie aufgespalten ist, der aus den Bereichen mit niedrigerer Mangankonzentration stammt. Für alle Proben, die implantiertes Gallium enthalten, konnte keine Aufspaltung festgestellt werden, mit Ausnahme der Proben zn3521 ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mn,  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  Ga), welche die geringste Galliumkonzentration besitzt, und der Probe zn3523 ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mn,  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  Ga). Die Probe zn6408 ( $10^{18}\text{cm}^{-3}$  Mn,  $5 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$  Ga) besaß allerdings kein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Aufgrund der dielektrischen Verluste konnte der Fabry-Pérot-Resonator nicht kritisch gekoppelt werden, die automatische Frequenznachführung konnte ebenfalls nicht eingesetzt werden. Daher war die Mikrowellenphase nicht kontrollierbar, die Linien sehen dementsprechend nicht aus wie abgeleitete Lorentzkurven.

Abbildung 7.1: Aufspaltung im W-Band bei verschiedenen Proben. Blaue Kurven: Anpassung mit Gaußlinien. Der Magnetfeld-Nullpunkt liegt bei ca. 3,39 Tesla (93,7 - 93,9 GHz; 4-5 K).





Da die Linien ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis hatten, wurden die optimalen Einstellungen für die gezeigten Messungen verwendet ( $T = 4 - 5$  Kelvin, 8 dB Dämpfung). Die Linienbreite ist vermutlich durch die Sättigung beeinflusst. Da der Anteil der Leistung, der in den Resonator geht, nicht bekannt ist und mit den unterschiedlichen Probenverlusten variieren kann, sollten die Linienbreiten nicht verglichen werden. Wie man sieht, besitzt die Linie ohne Galliumimplantation eine Aufspaltung von 4 Gauß. Die beiden Komponenten sind klar getrennt. Eine Anpassung der Linienform, insbesondere die Trennung der beiden Komponenten, war nur mit Hilfe von Gaußkurven möglich. Bei einer Galliumkonzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  besteht die Linie aus drei Teilen, einer großen Linie mit zwei aufgesetzten Spitzen, welche einen Abstand von 1,8 Gauß voneinander haben. Ist die Galliumkonzentration schließlich  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  groß, verschwindet die Aufspaltung ganz, und eine einzelne Linie ist sichtbar. Allerdings war die Aufspaltung in der Probe zn3523 mit  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Mangan wieder deutlich sichtbar.

Da die Linienbreite der Probe zn6406 (ohne Gallium) im X-Band nur 0,5 Gauß beträgt, die Aufspaltung im W-Band aber 4 Gauß groß ist, muss diese Aufspaltung vom Magnetfeld abhängen. Leider konnten keine zusätzlichen Q-Band-Messungen durchgeführt werden, da der verfügbare Q-Band-Resonator aufgrund der Verluste in der Probe kein Signal lieferte. Nimmt man eine lineare Abhängigkeit mit dem Magnetfeld für die Aufspaltung an, beträgt sie im X-Band-Spektrometer also noch 0,4 Gauß und bestimmt damit die dort beobachtete Linienbreite. Bei der Probe zn3521 ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Mangan) ist die Aufspaltung mit 1,8 Gauß bereits nur noch halb so groß, außerdem betrifft sie nur noch einen Teil der Manganionen. Vermutlich stammen diese aus den Bereichen mit geringeren Konzentrationen an Mangan und Gallium, denn die Linien

sind sehr schmal. Aus den Ergebnissen der X-Band-Messungen in Abbildung 5.34 kann man schließen, dass die Linie durch die Galliumdotierung schmaler wird, d. h. auch nach diesen Messungen nimmt die Aufspaltung bei Dotierung ab, und die Linie wird nicht etwa so breit, dass die Aufspaltung dadurch überdeckt würde.

Eine Erklärung für die Aufspaltung konnte nicht gefunden werden. Bis auf die Probe zn3523 sind nur die Linien in Proben mit keiner oder extrem geringer Galliumdotierung aufgespalten. Auffallend ist, dass beide Komponenten genau gleich intensiv sind. Ein Unterschied zwischen den beiden Gitterplätzen (siehe Abbildung 5.5) kann in der vorliegenden Orientierung des Magnetfeldes nicht vorkommen, da sie sich nur durch eine Drehung des Kristalls um die Magnetfeldachse voneinander unterscheiden. Die Magnetfeldabhängigkeit der Aufspaltung deutet darauf hin, dass zwei Sorten von Manganionen mit unterschiedlichen g-Faktoren vorliegen.

Bei den Proben zn6404 ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$  Mangan) und zn6407 ( $10^{19}\text{cm}^{-3}$  Mangan) wurde eine Aufspaltung von 1,7 Gauß bestimmt, in der Probe zn9602 von 3,4 Gauß und in zn3523 von 1,3 Gauß. In den Proben zn9602, zn6407 und zn3523 liegen die zwei Komponenten nicht symmetrisch zur breiteren Zentrallinie, bei der Probe zn9602 zeigt die Abweichung in die andere Richtung als bei den zwei anderen Proben:

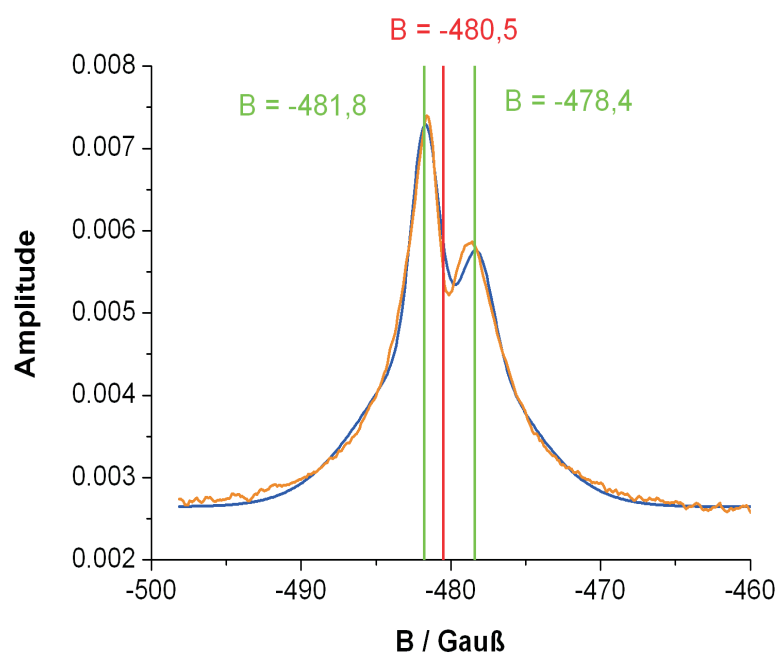
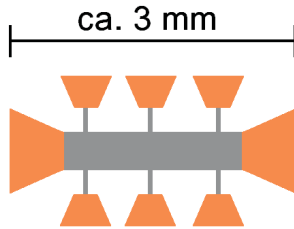


Abbildung 7.2: W-Band-Spektrum der Probe zn9602 ( $10^{19}\text{cm}^{-3}\text{Mn}$ ). Der Magnetfeld-Nullpunkt liegt bei ca. 3,39 Tesla. Rot: Lage der Zentrallinie

## 7.2 Messungen an den Proben der Serie 4



Die drei Proben zn2413, zn2414 und zn2415 besitzen eine geätzte und kontaktierte Struktur, wie sie aus nebenstehender Abbildung hervorgeht. Nur der graue Bereich ist noch vom Zinkoxid übrig, so dass sie entsprechend weniger Signal aufweisen. Allerdings stellte dies bei den vorhandenen Mangankonzentrationen kein Problem dar. Die ESR-Linien der Proben zn2413 und zn2414 mit  $10^{20}\text{cm}^{-3}$

Mangan besitzen im Prinzip dieselbe Form wie die Linien der Proben zn6402 bis zn6404, bestehen also aus schmalen und dagegen verschobenen breiten Anteilen. Allerdings ist kein eindeutig überwiegende breite Lorentzlinie vorhanden. Mit dem Modell der zwei Lorentzlinien konnten die Messungen daher nicht angepasst werden. Außerdem ist die Linienbreite der Probe zn2414, die keine Galliumdotierung enthält, mit etwa 3 Gauß viel kleiner als die der Probe zn6404, welche bis auf die Herstellungsmethode identisch ist. Die Linien in den beiden Proben zn2413 und zn2414 sind bei allen Mikrowellenleistungen praktisch identisch, nur für sehr hohe Leistungen kann man leichte (aber unspezifische) Abweichungen erkennen. Anders als bei den Proben der Serie 2 mit derselben Mangankonzentration (Abbildung 5.27) liegt erst für Dämpfungen von über 40 dB eine ungesättigte Leistungsabhängigkeit der Amplitude vor.

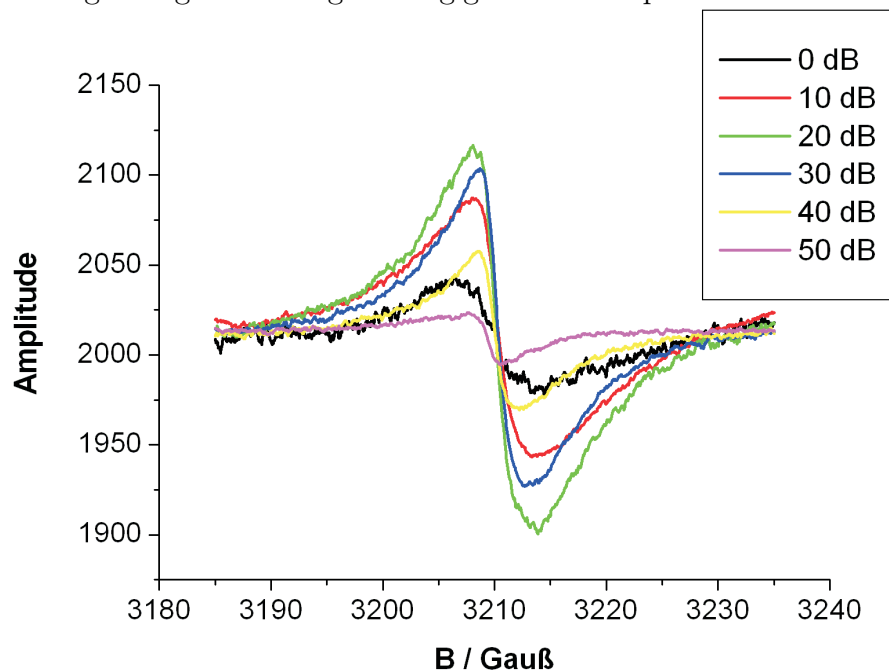


Abbildung 7.3: Leistungsabhängigkeit einer Linie des Feinstrukturübergangs  $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  in der Probe zn2414 ( $1 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$  Mn, kein Ga) bei 4 Kelvin, 9,350 GHz und  $Q = 2240$

Zwar muss man davon ausgehen, dass die Metallkontakte die Felder verzerren

können, doch sollten diese Effekte zu einer Linienverbreiterung führen. Offensichtlich sind also die Eigenschaften der Proben stark von der Herstellung abhängig. Solange deren Mechanismen noch nicht ausreichend aufgeklärt sind, sollte man also nur solche Proben vergleichen, die mit genau derselben Methode hergestellt wurden.

Die Probe zn2415 ( $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{ Mn}$ ,  $1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{ Ga}$ ) schließlich weist sehr hohe Mikrowellenverluste auf, so dass keine Messungen bei kritisch gekoppeltem Resonator durchgeführt werden konnten. Des Weiteren treten innerhalb der Probe starke Phasenverschiebungen der Mikrowelle auf, die den Linien eine sehr merkwürdige Form geben:

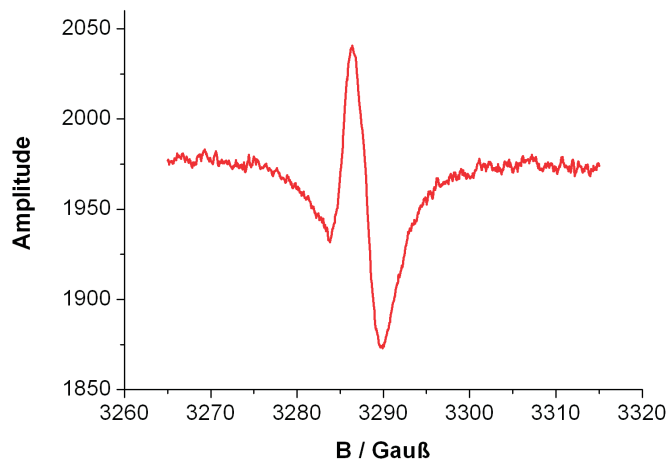


Abbildung 7.4: *Linienform in der Probe zn2415 ( $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{ Mn}$ ,  $1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{ Ga}$ ) bei 35 dB, 6 Kelvin und 9,346 GHz*

Da man für die Proben zn2413 und zn2415 mit ihrer hohen Galliumdotierung eigentlich ein entartetes Elektronensystem erwarten würde, sollten elektrisch detektierte ESR-Messungen (EDESr) an ihnen durchgeführt werden. Dazu wurden sie auf kleine Platinenstücke mit Leitcarbon aufgeklebt, die Kontaktierung zu den mit Gold bedampften Kupferbahnen erfolgte über Bond-Drähte. Überraschenderweise zeigte sich beim Abkühlen, dass die Leitungselektronen trotz der teilweise hohen Galliumkonzentration in allen drei Proben der Serie 4 ausfrieren. Die Strom-Spannungs-Kennlinie bleibt bei allen Temperaturen linear, so dass ein Schottky-Kontakt als Ursache für den zurückgehenden Strom ausgeschlossen werden konnte. Aufgrund des kleinen Querschnitts der dotierten Schicht beträgt der Probenwiderstand schon bei Raumtemperatur etwa  $500 \text{ k}\Omega$  und steigt für tiefere Temperaturen auf weit über  $1 \text{ G}\Omega$  an. Bei keiner Temperatur konnte ein EDESr-Signal gemessen werden, weder im Gleichstrombetrieb noch mit Strom- oder Zeemanmodulation. Die Zuleitungen mussten notwendigerweise abgeschirmt werden, so dass bei Strommodulation der durch die Zuleitungskapazitäten fließende Strom eine Messung von vornherein unmöglich machte.

Allerdings konnte bei dieser Gelegenheit festgestellt werden, dass die Proben einen deutlichen Fotoeffekt zeigen: Der Längswiderstand steigt um etwa 4 %, sobald die Probe gegen das Umgebungslicht abgedunkelt wird, und zeigt bei Beleuchtung mit einer

60 Watt-Lampe aus 30 cm Entfernung eine Abnahme um ebenfalls etwa 4 %. Dieser Effekt ist bei allen drei Proben ungefähr gleich stark.

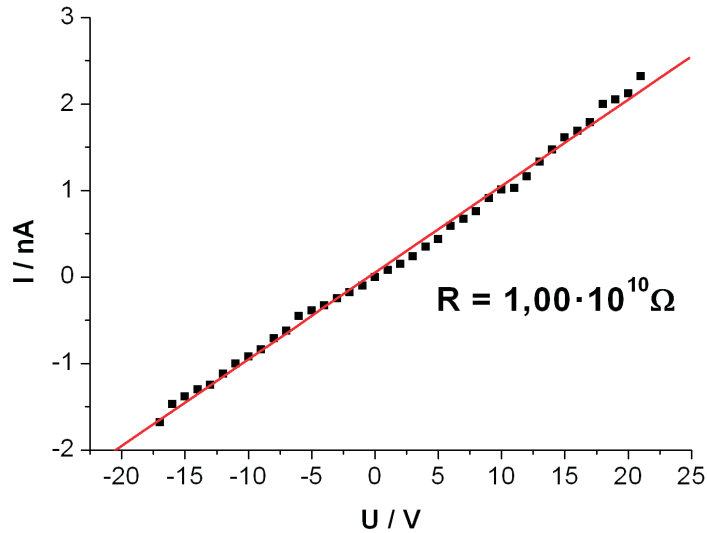


Abbildung 7.5: Strom-Spannungs-Kennlinie der Probe zn2413 bei 10 Kelvin

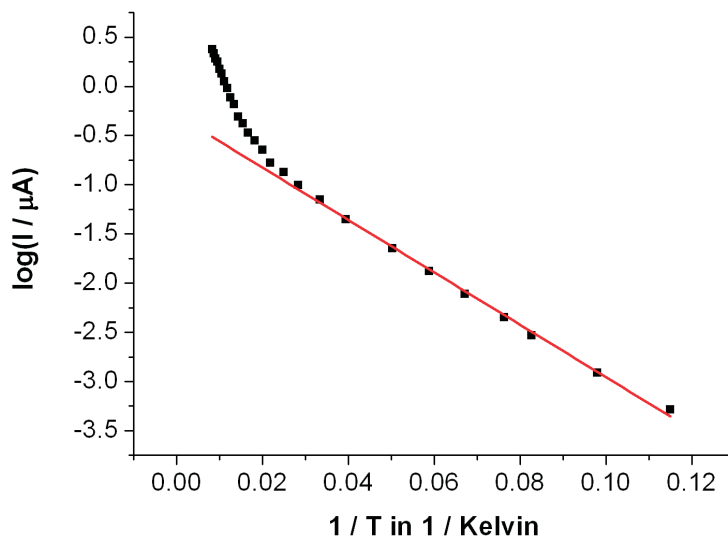


Abbildung 7.6: Strom-Temperatur-Kennlinie der Probe zn2413. Die Gerade besitzt die Steigung  $-26,6$ . Erwartet wird für niedrige Temperaturen eine Abhängigkeit  $I \sim e^{-E_D/k_B T}$ , man berechnet die Donatorentiefe  $E_D$  zu  $5,3 \text{ meV}$  anstatt der erwarteten  $47 \text{ meV}$ . Der energetische Schwerpunkt des Donatorenbandes ist also bereits stark in Richtung des Leitungsbandes verschoben.





# Kapitel 8

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ESR-Messungen an mangandotierten Zinkoxidschichten durchgeführt. Die Mangansignale waren meist deutlich messbar und erlaubten eine genaue Bestimmung der Parameter im Hamiltonoperator. Dabei zeigten die Kristallfeldparameter Abweichungen von den Werten früherer Messungen, die im Sinne von Verspannungen interpretiert werden können.

Bei den meisten Proben war die Linienbreite durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Manganspins untereinander bestimmt. An einer Serie von drei Proben gleicher Mangankonzentration wurde eine Abnahme der paramagnetisch aktiven Manganzentren mit zunehmender Galliumdotierung festgestellt. Anhaltspunkte dafür waren eine Abnahme der Linienbreite, des Entmagnetisierungsfeldes und auch der Linienfläche. Die Verbreiterung der äußeren Feinstrukturübergänge, die vom Mangangehalt abhängt, zeigte zwischen diesen drei Proben keine großen Unterschiede. Zur Erklärung wird eine antiferromagnetische Wechselwirkung vorgeschlagen, welche benachbarte Paare von Spins zu Singulett-Zuständen koppelt und so paramagnetisch inaktiv macht. Der Effekt trat auch in einer Probe auf, in der mit Sicherheit kein entartetes Elektronensystem vorliegt. Daher müsste untersucht werden, inwieweit eine Wechselwirkung über lokalisierte Donatoren vermittelt werden kann. Aufgrund der Messungen an niedriger konzentrierten Proben scheint die Erklärung ausgeschlossen, die Manganionen könnten durch die Dotierung in einen anderen Ladungszustand versetzt werden. Durch Anwendung eines Modells wurden Zahlenwerte für den Wechselwirkungsradius der antiferromagnetischen Wechselwirkung bestimmt.

Weiterhin wurde an mehreren Proben, vor allem solchen mit einer niedrigen Konzentration an Mangan, eine erhöhte Spin-Gitter-Relaxation festgestellt, falls genügend Donatoren in der Probe enthalten waren. Da das Sättigungsverhalten der Manganlinien aber sehr kompliziert ist, konnten keine quantitativen Schlüsse aus diesen Messungen gezogen werden. Eine Aufspaltung der Linien im W-Band blieb rätselhaft.

An der Leitungselektronenlinie, die in verschiedenen Proben zu beobachten war, konnte meist nichts abgelesen werden, da vermutlich oft nur Signale aus dem uninteressanten Bereich der Schicht sichtbar waren. Zwei Proben zeigten allerdings eindeutig

ein Signal aus der implantierten Schicht, das in einem Fall Anzeichen eines entarteten Elektronensystems besaß. In beiden Proben wurden abweichende  $g$ -Faktoren festgestellt, in einem Fall zeigte die Linienlage sogar eine Leistungsabhängigkeit. Die Relaxationszeit der Leitungselektronen konnte ebenfalls abgeschätzt werden.

Leider gab es eine Probenserie, deren Werte völlig aus dem Rahmen fielen. Vermutlich hängen die Eigenschaften der Schichten sehr stark vom Herstellungsverfahren ab. Im Moment ist noch nicht klar, wodurch diese Unterschiede zustande kommen. Bei den  $n$ -dotierten Proben ist ebenfalls unbekannt, was mit den Galliumionen passiert, die nicht als Donatoren wirksam sind. Wahrscheinlich ließen sich einige Fragen klären, wenn man mehr Charakterisierungsmessungen an genau denjenigen Proben durchführen könnte, die nachher untersucht werden sollen. Ein Unsicherheitsfaktor bei der Probenherstellung sind die Saphir-Substrate, die vom Hersteller natürlich nicht daraufhin optimiert werden, dass sie besonders geringe Konzentrationen an paramagnetischen Störstellen enthalten. Hätten alle Proben das starke und schwer zu sättigende Hintergrundsignal der Serie 5 gezeigt, wären die meisten Messungen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Noch schlimmer wirkt es sich aus, wenn der verwendete ESR-Resonator ein Hintergrundsignal aufweist. Wie kritisch dieser Punkt auch bei Pulsmessungen ist, die aufgrund der langen Relaxationszeiten der Manganionen Erfolg versprechend erscheinen, müsste sich im Experiment zeigen. In jedem Fall würde das Problem erheblich reduziert, wenn molekularstrahlepitaktisch hergestellte Proben zur Verfügung stünden, in denen die gesamte Zinkoxidschicht Mangan enthält. Dadurch könnte man ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielen, außerdem würden die Unwägbarkeiten von Implantationsschäden und dem anschließenden Ausheilprozess umgangen. Vor allem könnte dann kein störendes Donatorensignal aus einer nominell undotierten Zinkoxidschicht mehr auftreten. Als weitere vielversprechende Stoßrichtung zukünftiger Experimente bieten sich genauere ESR-Untersuchungen bei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen an, insbesondere im Hochfeld.

# Anhang A

## Wichtige Zahlenwerte

### Mangan:

$^{55}\text{Mn}$  einziges natürlich vorkommendes Isotop

Kernspin:  $I = \frac{5}{2}$

g-Faktor:  $g_k = +1,3819$

Quadrupolmoment:  $Q \approx +0,33 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot |e|$

(Daten aus: Bruker Almanac 1991, S. 99 - Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten)

### Zinkoxid [Landolt-Börnstein]:

Bandlücke: 3,44 eV

effektive Masse der Leitungselektronen:  $m_e = 0,28 m_0$

Dielektrizitätskonstante:  $\epsilon \approx 9$  (anisotrop)

Gitterkonstanten des Wurtzit-Gitters von ZnO:

$$a = 3.252 \text{ \AA}$$

$$c = 5.213 \text{ \AA}$$

energetische Lage des Mangans als tiefer Donator in ZnO etwa 1,9 eV unterhalb der Leitungsbandkante [Smith 1989]



# Anhang B

## Mangan-Linienbreiten aller Proben

Tabelle B.1: Breiten der Manganlinien in Gauß für alle Proben, gemessen bei 4 Kelvin und niedrigen Mikrowellenleistungen. Bei den mit \* bezeichneten Werten konnte aufgrund des Sättigungsverhaltens nur eine Obergrenze gemessen werden.

Serie	Bezeichnung	Mangandotierung	Galliumdotierung	Linienbreite
1	zn9602	$1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ Mn		1,4*
	zn9603	$8 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Mn		$35 \pm 5$
2	zn6402	$1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Mn	$5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ Ga	2,5*
	zn6403	$1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Mn	$5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Ga	$4,0 \pm 0,5$
	zn6404	$1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Mn		$10,5 \pm 1$
3	zn6405	$1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ Mn		$< 1^*$
	zn6406	$1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Mn		$0,45 \pm 0,1$
	zn6407	$1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ Mn		1,4*
	zn6408	$1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Mn	$5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ Ga	$1,0 \pm 0,1$
4	zn2413	$1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Mn	$1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Ga	4,5*
	zn2414	$1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Mn		3,8*
	zn2415	$1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ Mn	$1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ Ga	$< 10^*$
5	zn3521	$1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Mn	$1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ Ga	$0,6 \pm 0,1$
	zn3522	$1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Mn	$1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Ga	$0,5 \pm 0,1$
	zn3523	$1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Mn	$1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ Ga	0,33*



# Anhang C

## Übersichtsspektren

Sofern nicht anders angegeben, ist in allen Abbildungen  $\theta = 0^\circ$  und  $Q \approx 2400 - 2700$ .

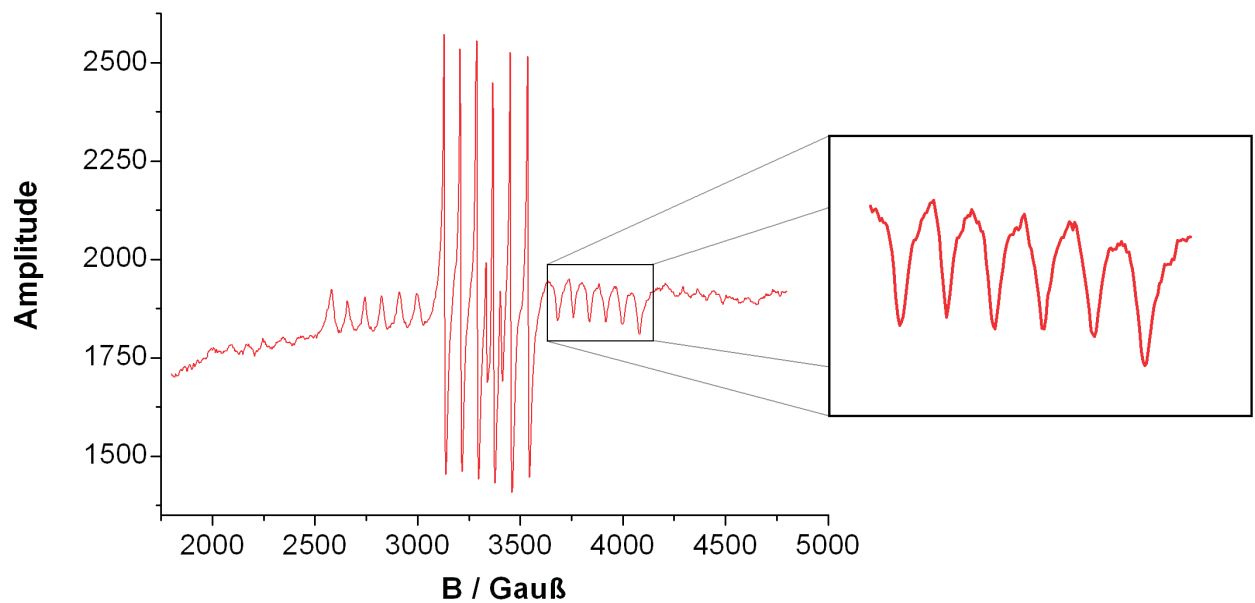


Abbildung C.1: X-Band-Spektrum der Probe zn6402 bei 4 Kelvin (9,347 GHz; 10 dB)



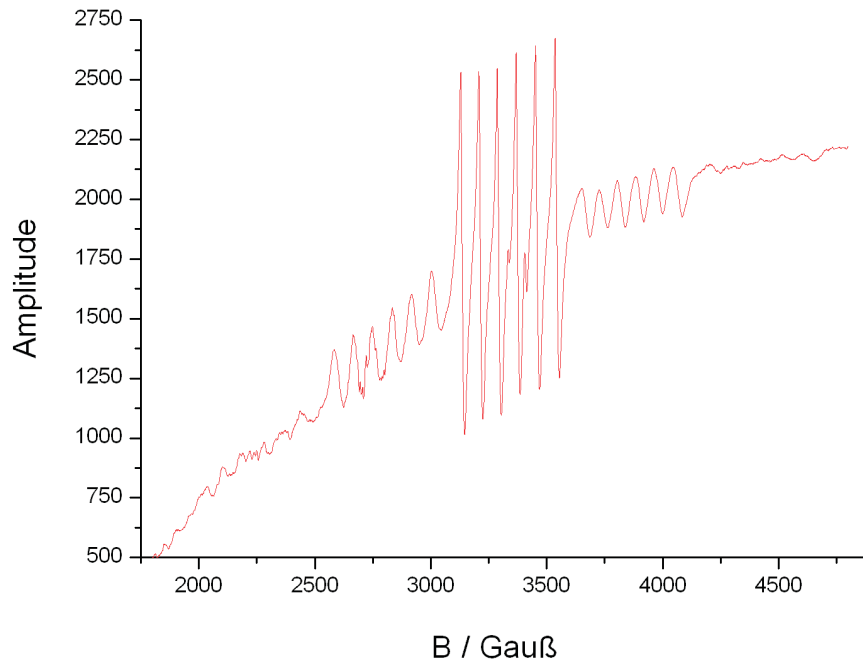


Abbildung C.2: X-Band-Spektrum der Probe zn6404 bei 4 Kelvin (9,347 GHz; 10 dB)

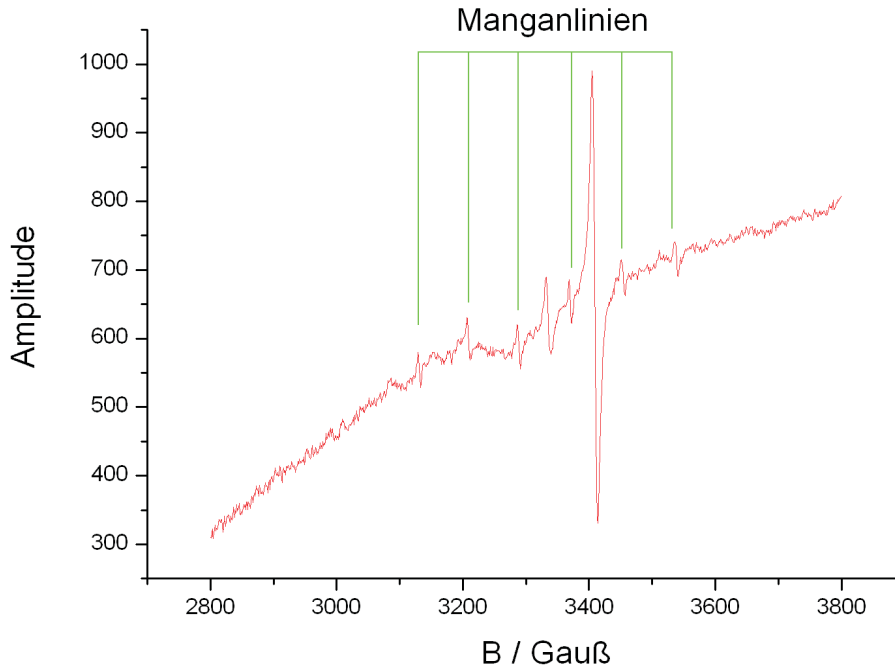


Abbildung C.3: X-Band-Spektrum der Probe zn6406 bei 4 Kelvin (9,350 GHz; 10 dB)

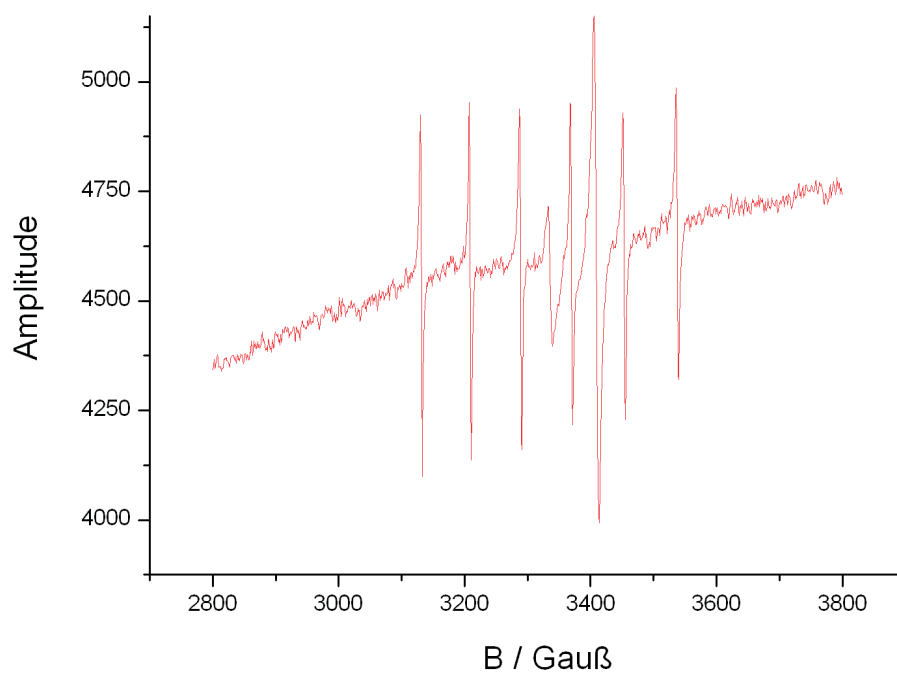


Abbildung C.4: X-Band-Spektrum der Probe zn6408 bei 4 Kelvin (9,351 GHz; 10 dB)

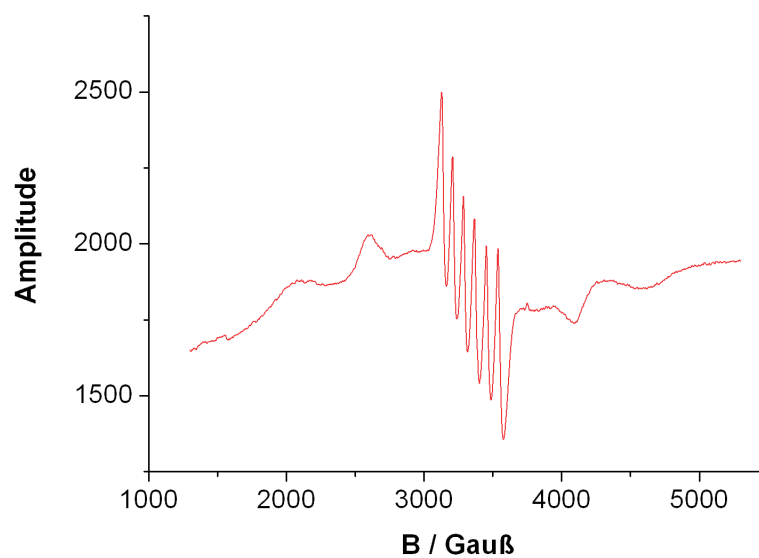


Abbildung C.5: X-Band-Spektrum der Probe zn9603 bei  $\theta = 0^\circ$ , 4 Kelvin, 10 dB und 9,350 GHz

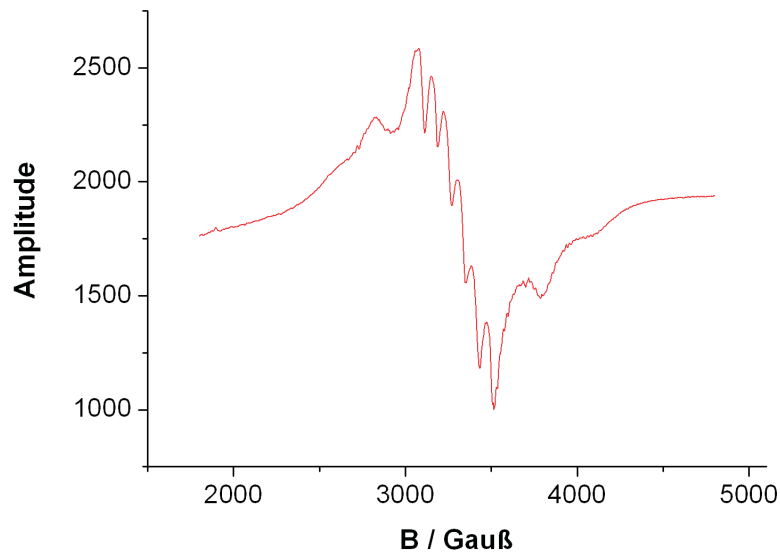


Abbildung C.6: X-Band-Spektrum der Probe zn9603 bei  $\theta = 90^\circ$ , 10 dB, 4 Kelvin und 9,350 GHz: starke Verbreiterung

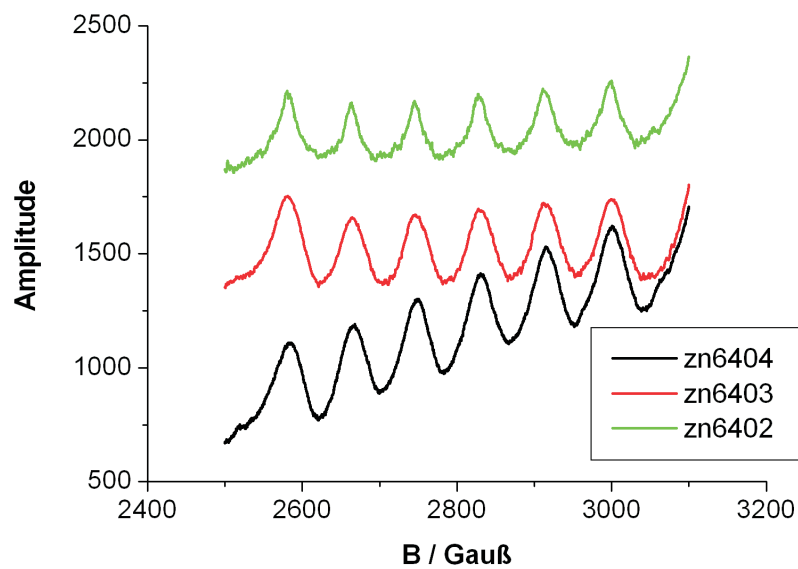


Abbildung C.7: Feinstruktur der Proben zn6402-04 im Vergleich ( $\theta = 0^\circ$ ; 4 Kelvin; 10 dB; 9,35 GHz)

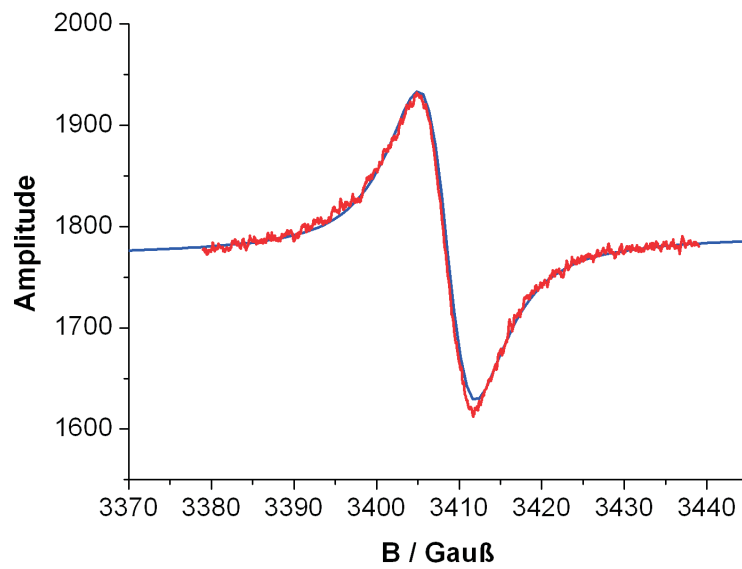


Abbildung C.8: Leitungselektronenlinie in der Probe zn6406 bei 4 K, 9,351 GHz; Anpassung: Lorentzlinie mit Dispersionsanteil



## Anhang D

### Berechnung des Integrals in Kapitel 5.8.3

Führt man die Abkürzung  $\Delta^2$  in Gleichung 5.26 ein und setzt die Summation über  $m$  aus Gleichung 5.27 ebenfalls ein, erhält man

$$H_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, 2 \operatorname{Re} \left[ \Delta^2 \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}}{E_d - \hbar^2 k^2 / 2m_e} \right] \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{\hbar^2} \cdot J_1 J_2 \quad (\text{D.1})$$

In Kugelkoordinaten lässt sich weiter umformen:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{(2)} &= \\ & \frac{1}{32\pi^3} \cdot 2\pi \int_0^\infty dk \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta) \left\{ k^2 \left[ \Delta^2 e^{ikr_{12}\cos\theta} + (\Delta^2)^* e^{-ikr_{12}\cos\theta} \right] \right\} \\ & \cdot \frac{1}{E_d - \hbar^2 k^2 / 2m_e} \cdot \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{\hbar^2} \cdot J_1 J_2 \\ &= \frac{1}{16\pi^2} \int_0^\infty dk \left[ -\frac{ik}{r_{12}} \left( \Delta^2 e^{ikr_{12}} - \Delta^2 e^{-ikr_{12}} - (\Delta^2)^* e^{-ikr_{12}} + (\Delta^2)^* e^{ikr_{12}} \right) \right] \\ & \cdot \frac{1}{E_d - \hbar^2 k^2 / 2m_e} \cdot \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{\hbar^2} \cdot J_1 J_2 \\ &= \frac{1}{16\pi^2 r_{12}} \int_0^\infty dk \left\{ \frac{k}{i} \left[ \Delta^2 + (\Delta^2)^* \right] \left[ e^{ikr_{12}} - e^{-ikr_{12}} \right] \right\} \\ & \cdot \frac{1}{E_d - \hbar^2 k^2 / 2m_e} \cdot \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{\hbar^2} \cdot J_1 J_2 \end{aligned}$$

Um den Residuensatz anwenden zu können, spaltet man den Nenner auf. Mit  $c := \sqrt{-2m_e E_d / \hbar^2}$  ergibt dies

$$H_{\text{eff}}^{(2)} = -\frac{\operatorname{Re}(\Delta^2)}{8\pi^2 r_{12} i} \int_0^\infty dk \frac{(e^{ikr_{12}} - e^{-ikr_{12}}) k}{(k + ic)(k - ic)} \cdot \frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot \frac{\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2}{\hbar^2} \cdot J_1 J_2 \quad (\text{D.2})$$

Es ist

$$\operatorname{Res} \left( \frac{k e^{ikr_{12}}}{(k+ic)(k-ic)}, k = ic \right) = \frac{ic e^{-cr_{12}}}{2ic} \quad (\text{D.3})$$

$$\operatorname{Res} \left( \frac{-k e^{-ikr_{12}}}{(k+ic)(k-ic)}, k = -ic \right) = -\frac{ic e^{-cr_{12}}}{2ic} \quad (\text{D.4})$$

Beachtet man, dass die Konturintegration im ersten Fall linkssinnig und im zweiten rechtssinnig ist, erhält man das Endergebnis 5.28.

Auch der jeweils andere Spinzustand des Donators wäre ein möglicher virtueller Anregungszustand. Allerdings sind die beiden Spinzustände des Donators entartet, und die Störung besitzt keine Matrixelemente zwischen ihnen, so dass diese virtuelle Anregung keinen Beitrag liefert.

# Literaturverzeichnis

- [Abragam 1970] A. Abragam und B. Bleaney: "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions"; Clarendon Press, Oxford 1970
- [Abragam 1961] A. Abragam: "Principles of Nuclear Magnetism"; Oxford University Press, New York 1961
- [Anderson 1953] P. Anderson und P. Weiss: "Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance"; Reviews of Modern Physics 25 (1953), S. 269
- [Anderson 1954] P. Anderson: "A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion"; Journal of The Physical Society of Japan 9 (1954), S. 316
- [de Biasi 1983] R. de Biasi: "The ESR linewidth of dilute solid solutions"; Journal of Physics C 16 (1983), S. 5481
- [Barnes 1980] S. Barnes: "Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals"; Advances in Physics 30, S. 801
- [Bloembergen 1955] N. Bloembergen und T. Rowland: "Nuclear Spin Exchange in Solids:  $Tl^{203}$  and  $Tl^{205}$  Magnetic Resonance in Thallium and Thallic Oxide"; Physical Review 97 (1955), S. 1679
- [Bloembergen 1948] N. Bloembergen, E. Purcell und R. Pound: "Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption"; Physical Review 73 (1948), S. 679
- [Catalano 1985] I. Catalano, A. Cingolani und M. Lepore: "On The Evaluation of The Matrix Elements of Dipole in Multiphoton Transitions"; Solid State Communications 55 (1985), S. 151
- [Datta 1990] Supriyo Datta und Biswajit Das: "Electronic analog of the electro-optic modulator"; Applied Physics Letters 56 (1990), S. 665
- [Dietl 2000] T. Dietl, H. Ohno et al.: "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors"; Science 287 (2000), S. 1019



- [Dugaev 2003] V. Dugaev et al.: "Exchange interaction and ferromagnetism in III-V semiconductors"; Physical Review B 67 (2003), S. 033201
- [Elliott 1953] R. Elliott und K. Stevens: "The Theory of Magnetic Resonance Experiments on Salts of the Rare Earths"; Proceedings of the Royal Society A 218, S. 553
- [Elliott 1954] R. Elliott: "Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors"; Physical Review 96 (1954), S. 266
- [Ferrand 2001] D. Ferrand: "Carrier-induced ferromagnetism in  $p$ -Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te"; Physical Review B 63, S. 085201
- [Freed 1967] Jack Freed, Daniel Leniart und James Hyde: "Theory of Saturation and Double Resonance Effects in ESR Spectra. III. rf Coherence and Line Shapes", Anhang B; Journal of Chemical Physics 47 (1967), S. 2762
- [Furdyna 1982] J. Furdyna: "Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism"; Journal of Applied Physics 53 (1982), S. 7637
- [Graf 2003] T. Graf et al.: "Spin resonance investigations of Mn<sup>2+</sup> in wurtzite GaN and AlN films"; Physical Review B 67 (2003), S. 165215
- [Gutsche 1967] E. Gutsche und E. Jahne: "Spin-Orbit Splitting of the Valence Band of Wurtzite Type Crystals"; Physica Status Solidi 19 (1967), S. 823
- [Hausmann 1968] A. Hausmann und H. Huppertz: Paramagnetic Resonance of ZnO : Mn<sup>++</sup> Single Crystals; Journal of Physics and Chemistry of Solids 29 (1968), S. 1369
- [Hayashi 2001] Takashi Hayashi et al.: "Effect of low-temperature annealing on transport and magnetism of diluted magnetic semiconductor (Ga,Mn)As"; Applied Physics Letters 78 (2001), S. 1691
- [Hermann 1977] Claudine Hermann und Claude Weisbuch: " $\vec{k} \cdot \vec{p}$  perturbation theory in III-V compounds and alloys: a reexamination"; Physical Review B 15 (1977), S. 823
- [Jonker 2000] B. Jonker et al.: "Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure"; Physical Review B 62 (2000), S. 8180
- [Kasuya 1956] Tadao Kasuya: "A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model"; Progress of Theoretical Physics 16 (1956), S. 45

- [Kuang 1996] Xiao-Yu Kuang: "Ground-state zero-field splitting of  $Mn^{2+}$  ions in ZnO and CdSe crystals"; Physics Letters A 213 (1996), S. 89
- [Landolt-Börnstein] New Series, Group III, Vol. 17 b: "Semiconductors: II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Compounds", Kap. 3.5; Springer, Berlin / Heidelberg / New York 1982
- [Liu 1980] L. Liu: "Indirect Exchange Interaction in Semiconductors"; Solid State Communications 35 (1980), S. 187
- [Liu 1961] S. Liu: "Exchange Interaction between Conduction Electrons and Magnetic Shell Electrons in Rare-Earth Metals"; Physical Review 121 (1961), S. 451
- [Luttinger 1955] J. Luttinger: "Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields"; Physical Review 97 (1955), S. 869
- [Matsukura 1998] F. Matsukura, H. Ohno et al.: "Transport properties and origin of ferromagnetism in  $(Ga,Mn)As$ "; Physical Review B 57 (1998), S. R2037
- [Molin 1980] Yu Molin: "Spin Exchange"; Berlin / Heidelberg, Springer 1980, Kap. 2.1
- [Norton 2003] D. Norton et al.: "Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals"; Applied Physics Letters 82 (2003), S. 239
- [Ohno 1996] H. Ohno et al.: " $(Ga,Mn)As$ : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs"; Applied Physics Letters 69 (1996), S. 363
- [Poole 1983] Charles Poole: "Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques"; New York, Wiley 1983
- [Portis 1953] A. Portis: "Electronic Structure of  $F$  Centers - Saturation of the Electron Spin Resonance"; Physical Review 91 (1953), S. 1071
- [Press 1992] William Press, Saul Teukolsky, William Vetterling und Brian Flannery: "Numerical Recipes in C", 2. Ausgabe; Cambridge University Press, Cambridge (Massachusetts) 1992
- [Provotorov 1962] B. Provotorov: "Magnetic Resonance Saturation in Crystals"; Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics (Soviet Physics JETP) 14 (1962), S. 1126
- [Reed 2001] M. Reed: "Room temperature ferromagnetic properties of  $(Ga,Mn)N$ "; Applied Physics Letters 79 (2001), S. 3473

- [Redfield 1955] Alfred Redfield: "Nuclear Magnetic Resonance Saturation and Rotary Saturation in Solids"; *Physical Review* 98 (1955), S. 1787
- [Reiser 1998] Daniel Reiser: "Magnetische Resonanz in den Verbindungshalbleitern Galliumnitrid, Zinkoxid und Siliziumkarbid an flachen Donatoren zwischen Lokalisation und Delokalisation"; Dissertation, Universität Stuttgart, erschienen im Shaker-Verlag, Aachen 1998
- [Reynolds 1999] D. Reynolds et al.: "Valence-band orderin in ZnO"; *Physical Review B* 60 (1999), S. 2340
- [Ruderman 1954] M. Ruderman und C. Kittel: "Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons"; *Physical Review* 96 (1954), S. 99
- [Schneider 1961] Jürgen Schneider und Armin Räuber: "Paramagnetische Resonanz von Donatoren in Zinkoxyd"; *Zeitschrift für Naturforschung* 16 A (1961), S. 712
- [Schwieger 2002] S. Schwieger: "Long-range superexchange: An exchange interaction through empty bands"; *Physical Review B* 65 (2002), S. 205210
- [Sharma 2003] Parmanand Sharma: "Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO"; *Nature materials* 2 (2003), S. 673
- [Slichter 1990] Charles Slichter: "Principles of Magnetic Resonance"; Springer, Berlin 1990
- [Smith 1989] Agnès Smith: " ac impedance measurements and  $V$ - $I$  characteristics for Co-, Mn-, or Bi-doped ZnO"; *Journal of Applied Physics* 65 (1989), S. 5119
- [Stesmans 1989] A. Stesmans und G. Van Gorp: "Novel method for accurate g measurements in electron-spin resonance"; *Review of Scientific Instruments* 60 (1989), S. 2949
- [Stevens 1952] K. Stevens, "Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions"; *Proceedings of the Physical Society A* 65 (1952), S. 209
- [van Gisbergen 1994] S. van Gisbergen et al.: "Ligand ENDOR on substitutional manganese in GaAs"; *Physical Review B* 49 (1994), S. 10999
- [Van Vleck 1948] J. Van Vleck: "The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals"; *Physical Review* 74 (1948), S. 1168

- [Vidal 2003] Marcus Vidal: "Untersuchungen an Elektronen-Donatoren in Halbleitern mit Hilfe der Overhauser-Spektroskopie"; Dissertation, 2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, 2003
- [Vlasova 1990] M. Vlasova: "Electronic paramagnetic resonance (EPR) study of the structure of ZnO varistors prepared by various chemical methods"; Journal of Materials Science 25 (1990), S. 4324
- [Wagner 1972] P. Wagner: "Halleffekt und Anisotropie der Beweglichkeit der Elektronen in ZnO"; Journal of Physics and Chemistry of Solids 35 (1974), S. 327 - 335
- [Wahlquist 1961] Hugo Wahlquist: "Modulation Broadening of Unsaturated Lorentzian Lines"; Journal of Chemical Physics 35 (1964), S. 1708
- [Walsh 1961] W. Walsh: "Paramagnetic Resonance of Trivalent Fe<sup>57</sup> in Zinc Oxide"; Physical Review 126 (1962), S. 952
- [Wolf 2001] S. Wolf et al.: "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future"; Science 294 (2001), S. 1488
- [Yariv 1997] Amnon Yariv: "Optical Electronics in Modern Communications"; Oxford University Press, New York 1997
- [Yosida 1957] Kei Yosida: "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys"; Physical Review 106 (1957), S. 893
- [Zawadzki 1992] W. Zawadzki: "Anisotropy of the conduction band of InSb: Orbital and spin properties"; Physical Review B 46 (1992), S. 9469
- [Zener 1951 - 1] Clarence Zener: "Interaction Between the d Shells in the Transition Metals"; Physical Review 81 (1951), S. 440
- [Zener 1951 - 2] Clarence Zener: "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure"; Physical Review 82 (1951), S. 403
- [Zener 1951 - 3] Clarence Zener: "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni"; Physical Review 83 (1951), S. 299

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

bei Professor Dr. Gert Denninger für die interessante Themenstellung, die Unterstützung während der Arbeit und die freundliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe

bei der Arbeitsgruppe Waag in Ulm, vor allem bei Frank Reuss, für die Herstellung der Proben und die hilfreichen Diskussionen

bei Markus Schulte für viele Tipps und Ideen

bei Hans-Jürgen Kümmerer für die Unterstützung im Umgang mit dem W-Band-Spektrometer

bei Professor Dr. Michael Mehring für die Diskussion

bei der Tieftemperaturwerkstatt für Erste Hilfe am Kryostaten

bei meinen Eltern für eine Menge Geduld und Zuwendung

bei ACO für die Ablenkung

... und bei Katha und Rainer sowieso.